

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Ingeniería de oxígeno y resolución atómica: herramientas
ineludibles para el estudio de nuevos óxidos en el sistema
 $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ángel Mazarío Fernández

Directores

**José M^a González Calbet
María Hernando González**

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



**INGENIERÍA DE OXÍGENO Y RESOLUCIÓN
ATÓMICA: HERRAMIENTAS INELUDIBLES
PARA EL ESTUDIO DE NUEVOS ÓXIDOS EN
EL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$**

ÁNGEL MAZARÍO FERNÁNDEZ

MADRID, 2017

**INGENIERÍA DE OXÍGENO Y RESOLUCIÓN
ATÓMICA: HERRAMIENTAS INELUDIBLES
PARA EL ESTUDIO DE NUEVOS ÓXIDOS EN
EL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$**

Memoria de la Tesis Doctoral presentada por:
ÁNGEL MAZARÍO FERNÁNDEZ

Para optar al grado de:
Doctor en CC. Químicas

DIRECTORES
Prof. José M^a González Calbet
Dra. María Hernando González

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I

MADRID, 2017

AGRADECIMIENTOS

Como siempre digo: *“es de bien nacido ser agradecido”*, así que, en las siguientes líneas intentaré expresar mis agradecimientos a todas y cada una de las personas que, durante estos últimos años, han pasado por mi vida y han hecho posible que este trabajo viera la luz.

En primer lugar, quiero agradecer, de manera especial y sincera, a mi director de tesis, el Profesor Dr. José M^a González Calbet, porque, aun sin conocerme, me aceptó en su grupo de investigación para la realización de esta tesis doctoral. Han sido muchos los momentos compartidos a lo largo de estos 6 años como aquella tarde-noche de mis inicios en la que me enseñaste a indexar el primer diagrama de difracción de electrones que recogí en el micro, las veces que he ido con dudas/sugerencias/quejas y siempre me has recibido con amabilidad y sentido del humor, por confiar en mí, una vez más, al proponerme “barrer” el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME)... Sabes José, que este trabajo no habría visto la luz sin tu grandísima ayuda. Mi “gracias” más grande y sincero va para ti.

Quiero expresar también mi agradecimiento a mi directora de tesis, la Dr. María Hernando González. Desde que empecé con el proyecto de investigación de la licenciatura, he tenido la suerte de contar con tu supervisión lo cual ha hecho posible que yo fuera adquiriendo los conocimientos que, en cada paso de esta tesis, eran necesarios. ¡Cuántas veces habré tocado tu puerta!, recibíendome, siempre, con esa sonrisa que te caracteriza. Aunque no te gusta que te lo diga, “Muchas gracias jefa”.

Quiero hacer extensivos estos agradecimientos al resto de miembros del grupo de Materiales Inorgánicos Funcionales. A la Profesora Dr. Marina Parras, porque eres una jefa más, ayudándome y guiándome siempre que lo he necesitado. Siempre te recordaré, entre otras cosas, por ser una de las mejores profesoras que he tenido durante mi etapa como estudiante. A la Dr. Áurea Varela, porque a tu lado he aprendido muchísimo acerca de los óxidos mixtos de Ca y Mn y cómo “jugar” con ellos en la balanza. Gracias por estar siempre pendiente de la evolución de este trabajo.

A los doctores Luisa Ruiz, Julio Ramírez y José Alonso, por estar siempre que los he necesitado. A la Dr. Raquel Cortés por todos aquellos días en los que tenías la terrible tarea de enseñarme a usar la balanza y sobre todo, por tu cercanía y simpatía. De manera especial, tengo que agradecer a la Dr. Almudena Torres por cómo se ha involucrado en esta investigación. Por esos ratos, buenos y no tan buenos, en el micro, intentando obtener la “cojo-foto”, esas tardes de discusión de los resultados... he aprendido mucho de ti. Gran parte de la culpa de que este trabajo vea la luz es tuya, así que gracias.

En definitiva, gracias al grupo dirigido por el Profesor Dr. José M^a González Calbet. Ójala siga compartiendo más momentos con todos vosotros. ¿Os hace otra reunión para hablar del estado sólido y líquido?, ¿quizá otra calçotada?

Durante estos 6 años he compartido espacio con gente realmente maravillosa. Gracias a ellos, hemos pasado grandes ratos “despachiles” entre risas, llantos, preocupaciones...hablando de lo profesional y también de lo personal. Tengo que decir que habéis sido un pilar muy importante. Cada uno de su padre y de su madre y, sin embargo, ayudándonos unos a otros. Gracias Andrea, Irma, Lau y Javi, porque cuando he necesitado algo me habéis ayudado. De manera especial, tengo que nombrar y a mi “morete” (Achraf) y, por supuesto, “al Dani”. Sois muy culpables de haberme sacado siempre una sonrisa. Ya en esta última etapa, hay dos personas en las que me he apoyado mucho y, sin duda alguna, nunca han dudado en echarme una mano. Alberto e Isa, gracias por vuestra ayuda. Hoy mismo tenía a Alberto seccionando este documento y metiendo las páginas... ¡gracias! Además, tengo que agradecer a Isa, también, la realización de muchas de las medidas de catálisis que se presentan en este trabajo. Gracias de nuevo por ello y por ayudar tanto en la discusión de los resultados.

A mis compañeros del CNME, que aunque me habéis conocido en esta última etapa de la tesis, sin duda me habéis ayudado muchísimo. En especial a Ana (que ahora te tengo imprimiendo un ejemplar de esta tesis), Miriam y Adrián Jr. por los ánimos recibidos y marrones evitados para que yo sacara tiempo para escribir el presente trabajo. Al resto de compañeros del centro que han entendido a la perfección mi

situación y nunca han puesto problema alguno, Javier, Adrián, Esteban, Ana S. y Marisa. De manera especial a María que siempre me ha facilitado el trabajo y, sobretodo, a Juan, que siempre ha estado muy pendiente de mí, haciéndome el día a día mucho más fácil. Gracias a todos.

Tengo que agradecer a aquellas personas que han participado de manera activa en la medida de distintas propiedades a los materiales que se iban preparando en el marco de este trabajo. En especial, agradezco al Profesor Dr. José Juan Calvino, de la Universidad de Cádiz, por las medidas realizadas en lo que al comportamiento catalítico se refiere. Un placer trabajar contigo y con la gente de tu grupo, siempre con esa alegría que os caracteriza. También, agradezco a José Luis Martínez por la realización y discusión de las medidas magnéticas. Aún sigo asombrado por tu rapidez y efectividad en el trabajo.

Agradezco también a la gente del CAI de Difracción de Rayos X por la ayuda recibida a lo largo de estos años, en especial a Julián Velázquez, y Emilio Matesanz.

A mis “químicos”, gente que conocí al empezar la carrera y que, a día de hoy, sigue a mi lado, Isa, Isa Guli, Sara, Gon, Susi, Jesús y Bea. Gracias por la amistad que hemos forjado durante todos estos años. Me dejo para el final a la rata mayor del reino. Gracias Mai por toda tu ayuda, ánimos, cafés, cigarros (ya no), momentos terapia, risas... Espero compartir contigo muchos más momentos así.

Por último, y no menos importante, tengo que agradecer muchísimo a la gente que comparte mi vida fuera del ambiente complutense, es decir, a mi familia y amigos.

Gracias a esta gente, que me aporta tantísimo a nivel personal, ha sido mucho más llevadera la realización de este trabajo.

A mis amigos, en especial a esos “madrileños por el mundo”, gente que un día tuvimos que dejar nuestra Cuenca querida y venir a “la capi”. Gracias porque habéis sido, y seguís siendo, un pilar fundamental en mi vida.

A mi familia, la cual tuvo que ver como su pequeño se iba de casa siendo un niño. Por ello, quiero agradecer, especialmente a mis padres, porque para ellos mi formación, tanto personal como profesional, siempre ha sido una prioridad. Espero

que os sintáis orgullosos de mí. A mis hermanas, cuñados, sobrinos, suegros, tíos, y primos gracias siempre por estar a mi lado.

¡Que no me olvido de ti! Mari, tengo tanto que agradecerte que no encuentro las palabras adecuadas. Millones de gracias por todo. Siempre a mi lado, entendiéndome y apoyándome incondicionalmente. Incluso en estos últimos meses, que no han sido fáciles, siempre has tenido una sonrisa para mí. Me has ayudado mucho a terminar esta aventura y ahora empezamos otra aun mayor, porque ¡garbancito *is coming!* En definitiva, tengo muchísima suerte por tenerte como compañera de viaje. Gracias.

A mis padres

A Marimonte

RESUMEN / SUMMARY.....	1
<i>Resumen.....</i>	<i>1</i>
<i>Summary.....</i>	<i>3</i>
I.- INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.....	9
<i>I.1.- Introducción General.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.- Objetivos.....</i>	<i>20</i>
II.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.....	25
<i>Síntesis y caracterización estructural.....</i>	<i>25</i>
<i>Caracterización microestructural por difracción de neutrones.....</i>	<i>29</i>
<i>Estudio por microscopía electrónica de transmisión.....</i>	<i>32</i>
III.- PROCESO DE REDUCCIÓN-REOXIDACIÓN EN EL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$.....	41
<i>III.1.- Proceso de Reducción Total: Estabilización del óxido</i>	
<i>$\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{2+}\text{O}_5$.....</i>	<i>44</i>
<i>III.2.- Proceso de Reducción Parcial. Estabilización de una nueva fase:</i>	
<i>$\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{6.5}$.....</i>	<i>58</i>
<i>III.3.- Búsqueda de fases intermedias en el margen de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.....</i>	<i>71</i>
<i>III.4.- Proceso de Re-Oxidación: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5+\delta}$.....</i>	<i>78</i>
IV.- COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DEL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$...	95
V.- ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ EN EL PROCESO DE OXIDACION DE CO.....	105
<i>V.1.- Historia térmica del catalizador $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.....</i>	<i>105</i>
<i>V.1.1.- Pretratamiento del catalizador: Desorción a Temperatura Programada (DTP-He).....</i>	<i>105</i>

<i>V.1.2.- Caracterización redox: Reducción Térmica Programa en atmósfera de H₂ (RTP-H₂) y de CO (RTP-CO).</i>	107
<i>V.2.- Determinación de la superficie específica (S_{BET}).</i>	110
<i>V.3.- Actividad catalítica: oxidación de CO a CO₂.</i>	111
<i>V.4.- Conversión de CO en otros óxidos de Ca y Mn.</i>	119
<i>V.5.- Mecanismo del proceso catalítico.</i>	121
VI.- CONCLUSIONES GENERALES.	127
ANEXOS.	133
<i>A.- Proceso de formación de microesferas.</i>	133
<i>B.- Técnicas Experimentales.</i>	137
<i>C.- Estado de oxidación.</i>	153
BIBLIOGRAFÍA.	159

RESUMEN / SUMMARY

RESUMEN/SUMMARY

Resumen

La inusitada expectación despertada por los óxidos mixtos de manganeso se debe, en gran medida, a la enorme capacidad de este elemento de transición para adoptar diferentes estados de oxidación y entornos de coordinación, lo que ha conducido al desarrollo de un amplio abanico de dispositivos tecnológicos basados en un variado comportamiento funcional. La utilización de técnicas de ingeniería de oxígeno para controlar el estado de oxidación del manganeso permite modificar, entre otras, sus propiedades de transporte y catalíticas. La variación de su índice de coordinación conduce a la estabilización de estructuras con una subred aniónica más o menos compleja. Más aún, el catión que ocupa los huecos que generan los poliedros $[\text{MnO}_x]$ juega un papel crucial en la estabilidad de un determinado tipo estructural. Esta riqueza composicional y estructural se ha mostrado en todo su esplendor en el último cuarto de siglo al aprovechar el comportamiento redox de estos sistemas, no sólo a través de su conocida actividad catalítica en la oxidación selectiva de algunos hidrocarburos y, en general, en procesos de oxidación de compuestos orgánicos, sino también por su ampliamente estudiado comportamiento magnético, particularmente analizado en los óxidos mixtos de manganeso con magnetorresistencia colosal.

A pesar de la abundante información bibliográfica sobre esta familia de compuestos, no se conocen con exactitud los mecanismos que rigen los procesos de reducción de estos materiales funcionales, ni sobre el carácter reversible de estas reacciones *redox*. Uno de los sistemas más versátiles y ampliamente estudiados entre estos óxidos mixtos es el sistema Ca-Mn-O. Es bien conocido que, para una relación Ca:Mn=1:1 y estado de oxidación del Mn IV, se estabiliza la perovskita CaMnO_3 . Dada la capacidad del Mn, apuntada inicialmente, para modificar tanto su estado de oxidación como su entorno de coordinación, se pueden encontrar las condiciones adecuadas para obtener una fase ordenada de Mn(III) con este catión en coordinación piramidal de base cuadrada y composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$. Más aún, se puede estabilizar un óxido mixto con estructura tipo NaCl con Mn(II) en coordinación octaédrica, en el que la caracterización por difracción de electrones y microscopía electrónica han puesto de

manifiesto la existencia de nanoclusters que presentan orden a corta distancia Ca-Mn, en el seno de una matriz con desorden catiónico Ca-Mn de estructura NaCl. En este caso concreto, el proceso de reducción Mn(IV)-Mn(II) es reversible, por lo que la oxidación de CaMnO_2 conduce a la perovskita de partida. Este proceso tan sencillo, permite abrir varias alternativas, no solo relacionadas con las propiedades funcionales que se pueden generar para diferentes concentraciones de oxígeno, sino sobre la posibilidad de generar nuevas superestructuras que acomoden, de diferentes maneras, las variaciones de composición alternativas de la subred aniónica.

Este sistema con relación catiónica 1:1 ha sido ampliamente estudiado por su potencial aplicación catalítica basada en mecanismos derivados de la formación de vacantes aniónicas mientras se mantiene el armazón catiónico prácticamente inalterable. Menor atención se ha prestado a otros óxidos de este sistema que, con distinta relación catiónica, también pueden sufrir semejantes procesos *redox*. Por ejemplo, Ca_2MnO_4 , el término $n=1$ de la serie de Ruddlesden y Popper $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, formado por el intercrecimiento ordenado de una capa tipo perovskita y otra NaCl, se reduce a un óxido tipo cloruro sódico Ca_2MnO_3 . Tanto éste, como CaMnO_2 , son óxidos mixtos con $x=0.33$ y $x=0.5$, pertenecientes a la solución sólida con estructura tipo NaCl de composición $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Son más las combinaciones de diferentes relaciones que dan lugar a óxidos mixtos de Ca y Mn que cristalizan en diferentes tipos estructurales y se reducen a óxidos tipo NaCl. Entre ellos, nuestra atención se ha dirigido al $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, que presenta una estructura muy diferente a los sistemas anteriores. Efectivamente, mantiene el Mn en estado de oxidación IV y coordinación octaédrica, pero se trata de una estructura laminar formada por capas de octaedros MnO_6 que comparten aristas, separadas por capas de iones Ca. Este óxido es susceptible de reducirse a otro óxido tipo NaCl, de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, pero el proceso de reducción-oxidación abre nuevas expectativas que son el objetivo central de esta tesis.

Sobre la base de estas ideas, se han utilizado técnicas de ingeniería de oxígeno para intentar estabilizar nuevas fases intermedias obtenidas en el proceso de oxidación-reducción, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, con estricto control cinético y termodinámico,

para modificar la subred aniónica de tal manera que se han intentado estabilizar fases con Mn en estados de oxidación intermedios y, en consecuencia, diferentes propiedades funcionales.

Se han utilizado microscopios electrónicos de transmisión de última generación dotados de correctores de aberración esférica de las lentes para determinar, con resolución atómica, tanto a nivel estructural como analítico, mediante el uso de técnicas de imagen (HAADF y ABF) y técnicas espectroscópicas (EELS y EDS) asociadas, la estructura de las nuevas fases estabilizadas en este sistema y, en particular, las posiciones de la subred aniónica y el estado de oxidación del manganeso. Sobre la base de este conocimiento estructural a nivel atómico, se ha determinado la reversibilidad de este proceso redox y cómo afecta este comportamiento a su actividad catalítica en el proceso de oxidación de CO y a sus propiedades magnéticas.

Summary

The unusual interest provoked by mixed manganese oxides is mainly due to the enormous capability of this transition element to adopt different oxidation states and coordination environments, which has led to the development of a wide range of technological devices based on a broad functional behaviour. The modification of the manganese oxidation state allows to modify, among others, its transport and catalytic properties. The variation of its coordination environment allows to stabilize structures with a more or less complex anion sublattice. Moreover, the cation occupying the holes generated by the $[\text{MnO}_x]$ polyhedra plays a crucial role in the stability of a given structural type. This compositional and structural richness has shown itself in all its magnificence in the last quarter of a century by exploiting the redox behaviour of these systems, not only through its known catalytic activity in the selective oxidation of some hydrocarbons and, in general, in oxidation processes of organic compounds, but also by its widely studied magnetic behaviour, particularly analyzed in mixed manganese oxides with colossal magnetoresistance.

In spite of the enormous information on these compounds, the mechanisms governing the reduction processes of these functional materials and the reversible nature of these redox reactions are relatively unknown. One of the most versatile and widely studied systems among these mixed oxides is the Ca-Mn-O system. It is well known that, for a Ca:Mn = 1:1 ratio and Mn (IV) oxidation state, the perovskite CaMnO_3 is stabilized. Due to the ability of Mn, previously commented, to modify both, oxidation state and coordination environment, appropriate conditions can be found to obtain an ordered Mn (III) phase with this cation in square base pyramidal coordination and $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ composition. Moreover, a Mn (II) mixed oxide with rock-salt type structure can be stabilized with Mn in octahedral coordination, in which the characterization by electron diffraction and electron microscopy have revealed the existence of nanoclusters that present a short range order Ca-Mn, in a disorder cationic Ca-Mn matrix with NaCl structure. In this particular case, the reduction Mn (IV) - Mn (II) process is reversible, so the oxidation of CaMnO_2 leads to the starting perovskite. This simple process allows to open several alternatives, not only related to the functional properties that can be generated for different concentrations of oxygen, but also to the possibility of generating new superstructures that will accommodate, in different ways, composition variations of the anionic sublattice.

This system with a 1:1 cationic ratio has been extensively studied for its potential catalytic application based on mechanisms derived from the formation of anionic vacancies while maintaining the cationic framework practically unchanged. Less attention has been provided to other oxides of this system which, with different cationic ratio, can also test similar redox processes. For instance, Ca_2MnO_4 , the $n=1$ member of the Ruddlesden and Popper family $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$, formed by the ordered intergrowth of a perovskite-like layer and another rock-salt, is reduced to Ca_2MnO_3 , a rock-salt type oxide. Both, this and CaMnO_2 , are mixed oxides with $x=0.33$ and $x=0.5$, belonging to the NaCl solid solution of $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ composition. Further combinations of different ratios give rise to several Ca-Mn oxides which crystallize into different structural types and are reduced to NaCl-type oxides. Among them, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ can be highlighted, which presents a very different structure compared to the previous systems. In fact, it maintains the Mn(IV) oxidation state and octahedral

coordination, but it shows a layered structure formed by sheets of MnO_6 octahedra sharing edges, separated by Ca layers. This oxide is susceptible to be reduced to another NaCl type oxide, of $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ composition, but the reduction-oxidation process opens new expectations that are the central objective of this thesis.

On the basis of these ideas, oxygen engineering techniques have been used to stabilize new intermediate phases along the reduction oxidation process, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ - $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, with accurate control of the kinetic and thermodynamic conditions, to modify the anion sublattice in such a way that attempts have been made to stabilize phases with Mn in intermediate oxidation states and, consequently, different functional properties.

Last generation of transmission electron microscopes equipped with aberration-corrected spherical lenses have been used to determine, at atomic resolution, both structural and analytical, using imaging (HAADF and ABF) and spectroscopic techniques (EELS and EDS), the structure of new phases stabilized in this system and, in particular, the anionic sublattice and the manganese oxidation state. Based on this structural knowledge at the atomic level, the reversibility of this redox process has been determined and how this behaviour affects its catalytic activity in the CO oxidation process and the magnetic behaviour.

I.- INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

I.- INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

I.1.- Introducción General

Los óxidos de manganeso constituyen una de las canteras más productivas de materiales funcionales para el desarrollo de dispositivos tecnológicos. De hecho, tanto los óxidos sencillos de Mn como los mixtos cristalizan con diferentes estructuras en las que el Mn presenta distintos estados de oxidación y entornos de coordinación. Como consecuencia, se postulan como excelentes candidatos para el desarrollo de dispositivos que presentan una amplia gama de funcionalidades, bien sea por su complejo comportamiento magnético debido a transiciones metal-aislante y su posible magnetorresistencia colosal [1-3], o por sus propiedades *redox* cuando van acompañadas de un tamaño de partícula reducido, como en el caso de su comportamiento catalítico. Gran parte de esta actividad se basa en óxidos derivados del tipo estructural perovskita y, en particular, en el sistema (AE)MnO_{3-δ} (AE = Alcalinotérreo). En el caso de Ca²⁺ y/o Sr²⁺, los huecos Mn⁴⁺ pueden generarse mediante la sustitución de iones divalentes por iones La³⁺, siendo la fracción parcial de Mn⁴⁺ la responsable de su orden ferromagnético. Aún más, cuando estas capas de perovskita intercrecen, de manera ordenada, con capas (AE)O del tipo estructural NaCl, se obtienen fases de Ruddlesden-Popper, que presentan, para diferentes relaciones del estado de oxidación de Mn, un alto efecto magnetorresistente. Por tanto, parece importante entender las relaciones que existen entre estructura y propiedades en estos óxidos.

Un particular e interesante ejemplo se puede encontrar en el sistema Ca-Mn-O [4] debido a su gran potencial cristaloquímico [5]. Variando tanto la subred aniónica como el estado de oxidación del manganeso se pueden modificar las propiedades físico-químicas, dando la posibilidad de obtener óxidos funcionales. La flexibilidad del manganeso para adoptar distintos estados de oxidación y la naturaleza electropositiva del calcio, dan lugar a una amplia gama de fases estables que pueden ser aisladas a varias temperaturas y presiones parciales de oxígeno, como se observa en su diagrama de fases (figura I.1) [4,6].

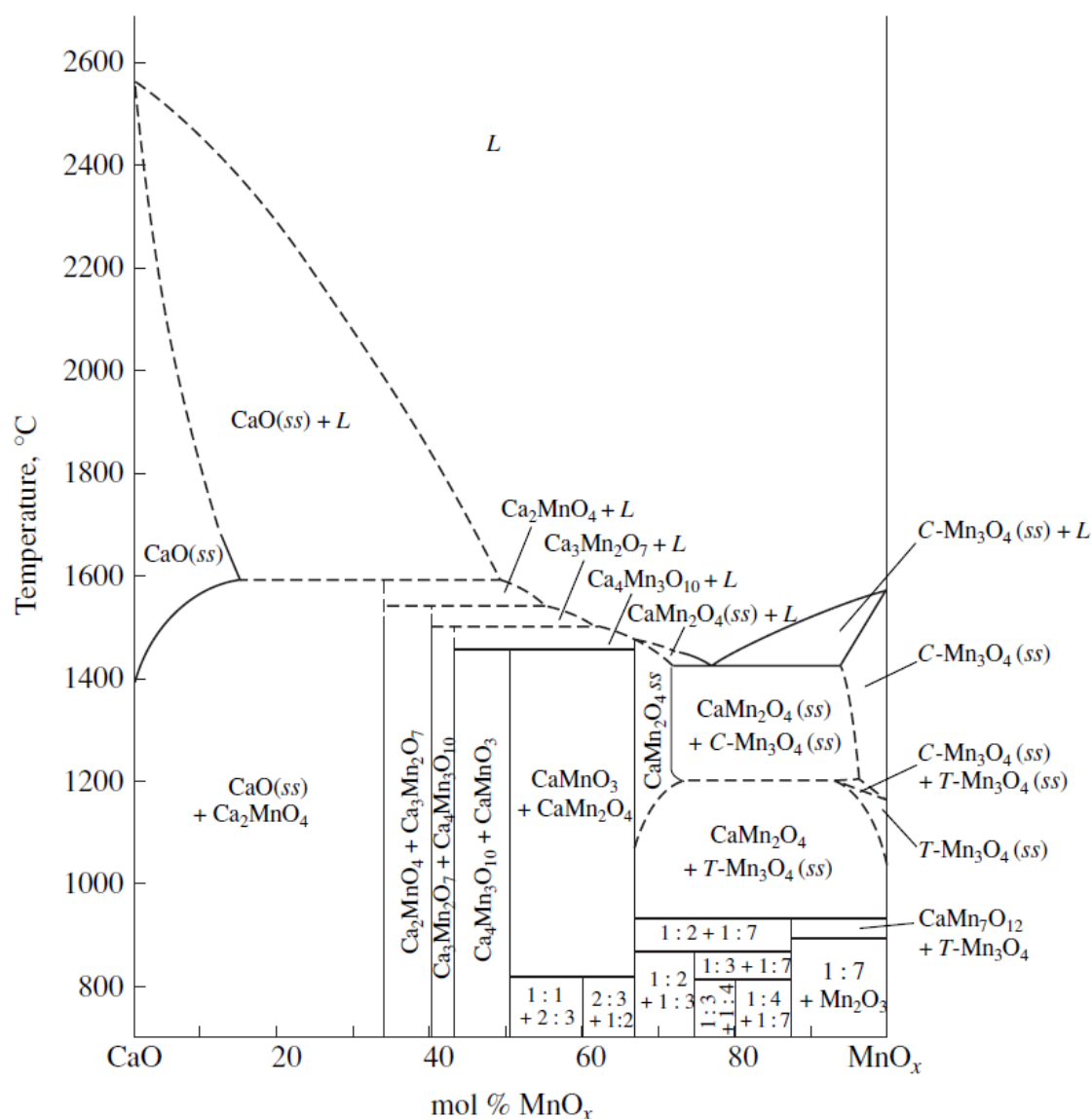


Figura I.1.- Diagrama de fases del sistema Ca-Mn-O.

Solo cinco compuestos de este sistema son estables por encima de 1000 °C en atmósferas de aire y oxígeno: el óxido de estructura tipo perovskita [7] $\text{CaMn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (figura I.2.a), el óxido CaMn_2O_4 (marokita) [8] (figura I.2.b) y los términos $n=1, 2$ y 3 de la serie de óxidos de la familia de Ruddlesden y Popper [9], $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n^{+4}\text{O}_{3n+1}$ ($n=1$: Ca_2MnO_4 , $n=2$: $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ y $n=3$: $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$) (figura I.2.c). Esta serie homóloga está formada por el intercrecimiento ordenado, a lo largo del eje c , de n bloques perovskita $\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$ con un bloque CaO , que presenta estructura tipo NaCl. Por su parte, el óxido $\text{CaMn}_2^{3+}\text{O}_4$ presenta una estructura tipo CaTi_2O_4 distorsionada, donde los dímeros de octaedros (Mn_2O_{10}) que comparten aristas entre ellos, también

las comparten con otros octaedros de manganeso formando una red tridimensional con canales a lo largo del eje *a* en los que se sitúan los átomos de calcio.

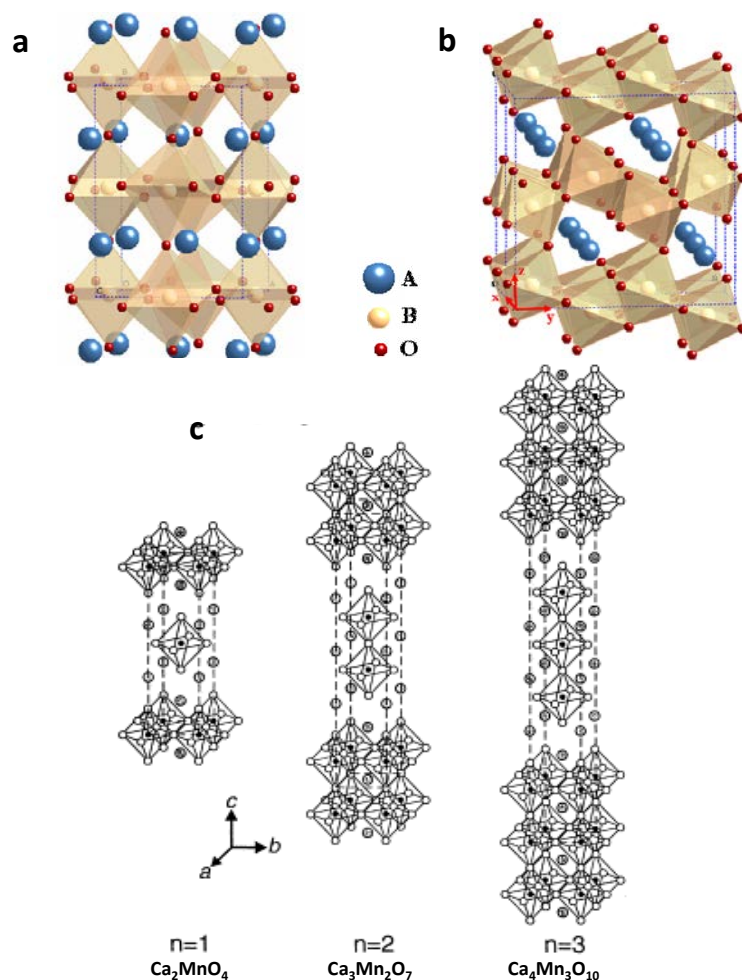


Figura I.2.- Representación esquemática de los óxidos (a) CaMnO_3 , (b) CaMn_2O_4 y (c) los términos $n=1, 2$ y 3 de la familia Ruddlesden-Popper, $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n^{+4}\text{O}_{3n+1}$.

La habilidad del Mn para adoptar distintos estados de oxidación se ha aplicado con éxito en el sistema $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ por medio de una manipulación adecuada de la subred aniónica bajo atmósfera reductora controlada. Así, este óxido CaMnO_3 libera oxígeno, capaz de oxidar selectivamente propeno a benceno y 2-metil propeno a para-xileno [5]. En este proceso, el óxido se reduce a un compuesto no-estequiométrico de acuerdo con la reacción:



En el proceso de liberación de oxígeno se forman vacantes que, en función de la deficiencia aniónica, se pueden ordenar dando lugar a distintas superestructuras. Para $\delta=0.5$, se estabiliza la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, en la que todo el Mn es Mn^{3+} , en coordinación piramidal de base cuadrada generada tras la eliminación de algunos átomos de oxígeno, manteniendo inalterable el resto de la subred aniónica correspondiente al tipo estructural perovskita [10]. En un trabajo previo, se ha puesto de manifiesto que, bajo una atmósfera adecuada, el proceso completo de reducción-oxidación de CaMnO_3 a CaMnO_2 ocurre, de manera reversible y topotáctica, a través de la difusión de oxígenos mientras que la subred catiónica se mantiene inalterable. Aunque el estudio sistemático por difracción de rayos X sugiere una distribución al azar de los cationes Ca^{2+} y Mn^{2+} en la estructura tipo NaCl, que daría lugar a una disolución sólida sustitucional $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ [11], los resultados de difracción de electrones muestran una situación algo más compleja, debida a la presencia de cierto orden catiónico no detectado por las técnicas de difracción convencionales. En particular, los datos de difracción de electrones correspondientes a $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ indican un orden a corto alcance (*“Short Range Order”*, SRO) de Ca^{2+} y Mn^{2+} , distribuidos en *nanoclusters* embebidos en una matriz desordenada CaMnO_2 , de acuerdo con la información suministrada por micrografías electrónicas de campo oscuro. La desviación observada de la idealidad con respecto al cambio del volumen de la celda unidad de la disolución de CaO en MnO podría sugerir que la presencia de nanoclusters con SRO es una característica de la solución sólida para ciertos valores de x.

En la parte rica en manganeso del diagrama de fases de este sistema y a temperaturas por debajo de 1000 °C (figura I.3), se pueden estabilizar distintas fases en las que el manganeso presenta estados de oxidación entre (III) y (IV), cuya estructura es distinta a la perovskita. Para valores de x de la disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x=0.60, 0.75, 0.80$ y 0.875) se obtienen los correspondientes óxidos tipo NaCl que, cuando se tratan al aire o en oxígeno, dan lugar a los óxidos superiores correspondientes $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, CaMn_3O_6 , CaMn_4O_8 , y $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, respectivamente.

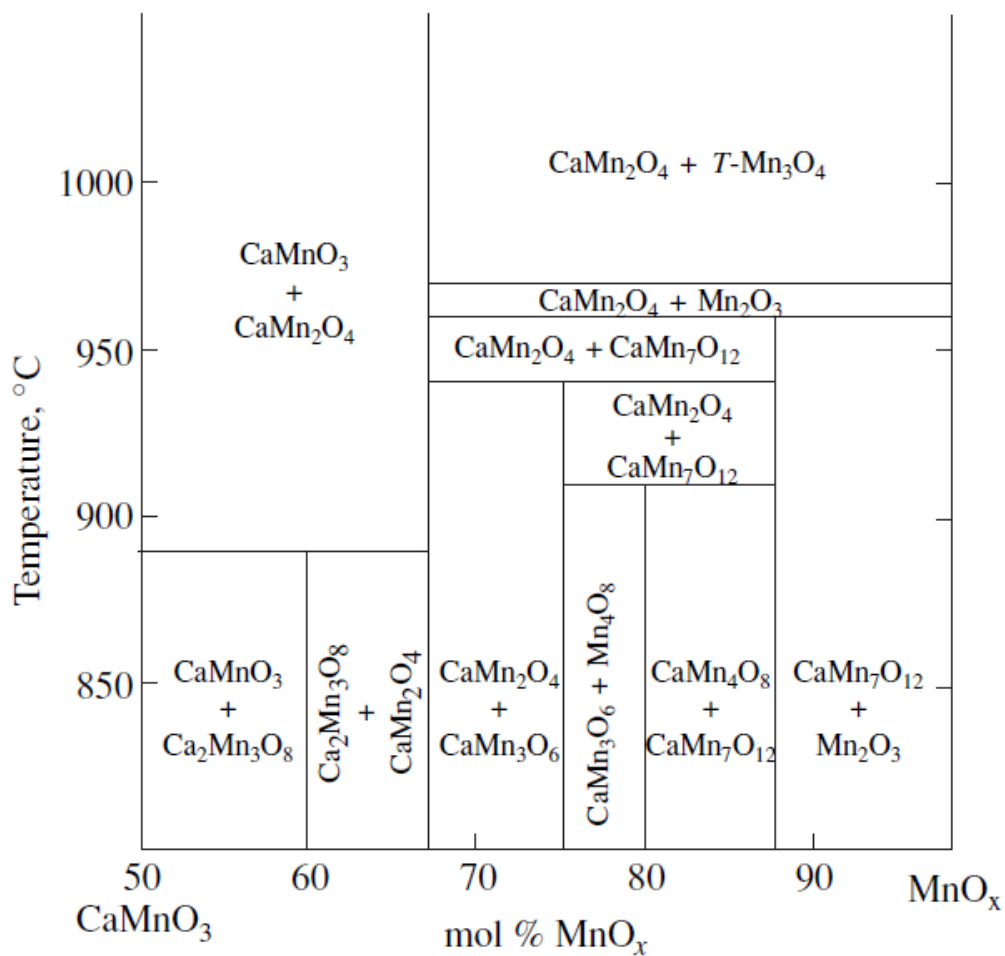


Figura I.3.- Diagrama de fases del sistema Ca-Mn-O

El $(\text{CaMn}_3)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ presenta una estructura similar a la perovskita [12] (figura I.4.a), el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ [13] presenta estructura laminar (figura I.4.b) y en el sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, para $x = 1/2$ y $x = 1/3$ se estabilizan los óxidos CaMn_4O_8 [14] (figura I.4.c) y CaMn_3O_6 [15] (figura I.4.d) respectivamente, cuyas estructuras presentan túneles.

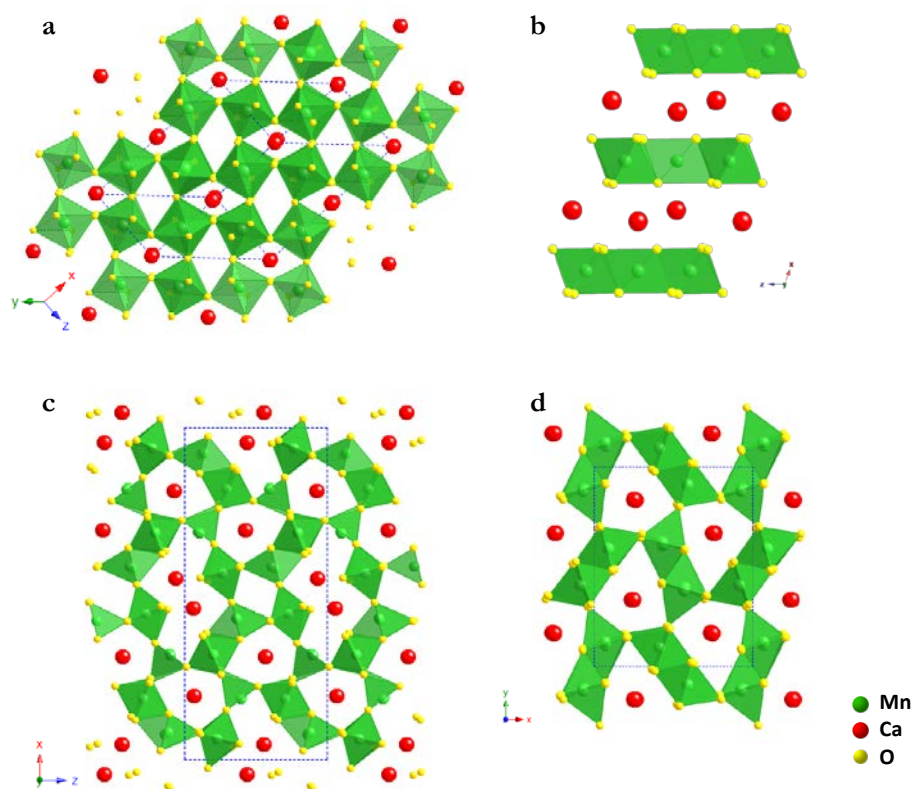


Figura I.4.- Representación esquemática de los óxidos $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ (a), $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (b), CaMn_4O_8 (c) y CaMn_3O_6 (d).

Adicionalmente, el sistema Ca-Mn-O ofrece un conjunto de fases más complejo debido a la facilidad que presenta la estructura perovskita de acomodar la deficiencia aniónica en capas $\text{MnO}_{2-\delta}$. Estos sistemas, formados por capas $(\text{Mn}^{4+}/^{3+}\text{O})_{2-\delta}$, han provocado un enorme interés debido a su posible uso como catalizadores para la descomposición fotocatalítica de agua para generar H_2 y O_2 . Estos estudios imitan el proceso de fotosíntesis en el que la oxidación del agua para obtener O_2 , es catalizada por una fotoenzima formada por el óxido complejo $\mu\text{-Mn}_4\text{Ca}$ [16,17]. Este grupo inorgánico de la fotoenzima parece ser estructuralmente similar (figura I.5) a los óxidos anteriormente comentados, de los cuales, el único que, igual que la perovskita CaMnO_3 , presenta todo el Mn como Mn^{4+} , es $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, un óxido estructurado en capas ordenadas muy poco descrito en la bibliografía.

Además, este óxido presenta distancias Mn-Mn similares a las del óxido μ -Mn₄Ca que en la bibliografía se ha descrito, también, como activo catalíticamente en forma de lámina delgada en la descomposición de la materia orgánica [18].

La estructura de los óxidos de fórmula general A₂Mn₃O₈ [19] se puede describir a partir del apilamiento alternativo de capas incompletas (A²⁺)₂ y [Mn₃O₈]⁴⁻. El apilamiento de las capas de Mn depende del catión A, el cual puede presentar distintos entornos:

- tetraédrico y octaédrico [20]: A²⁺= Co, Zn.
- prismático trigonal [21-23]: A²⁺= Cd, Ca y Mn.
- piramidal de base cuadrada [23,24]: A²⁺= Cu.

Concretamente, la estructura Ca₂Mn₃O₈ [13] está formada por capas ordenadas a lo largo del eje *a* (figura I.5.a). Tanto el Mn como el Ca presentan coordinación 6, aunque el entorno del Mn es octaédrico y el del Ca es un prisma trigonal. La estructura se puede describir como formada por capas de composición [Mn₃O₈]⁴⁻, constituidas por octaedros MnO₆ que comparten aristas. Los iones Ca²⁺ ocupan posiciones prismáticas en el espacio interlaminar de capas de Mn. La secuencia de empaquetamiento y el ángulo monoclinico se muestran en la figura I.5.b. Es importante destacar que, en las capas de Mn, 1/4 de las posiciones están vacías de forma ordenada, como se ve en la proyección perpendicular [101] (ver figura I.5.c), y estas posiciones vacías alternan a lo largo de la dirección de empaquetamiento. El Ca²⁺ ocupa el 50% de los huecos prismáticos entre capas de oxígeno por encima y por debajo de los sitios vacíos de la capa de manganeso (ver figura I.5.d).

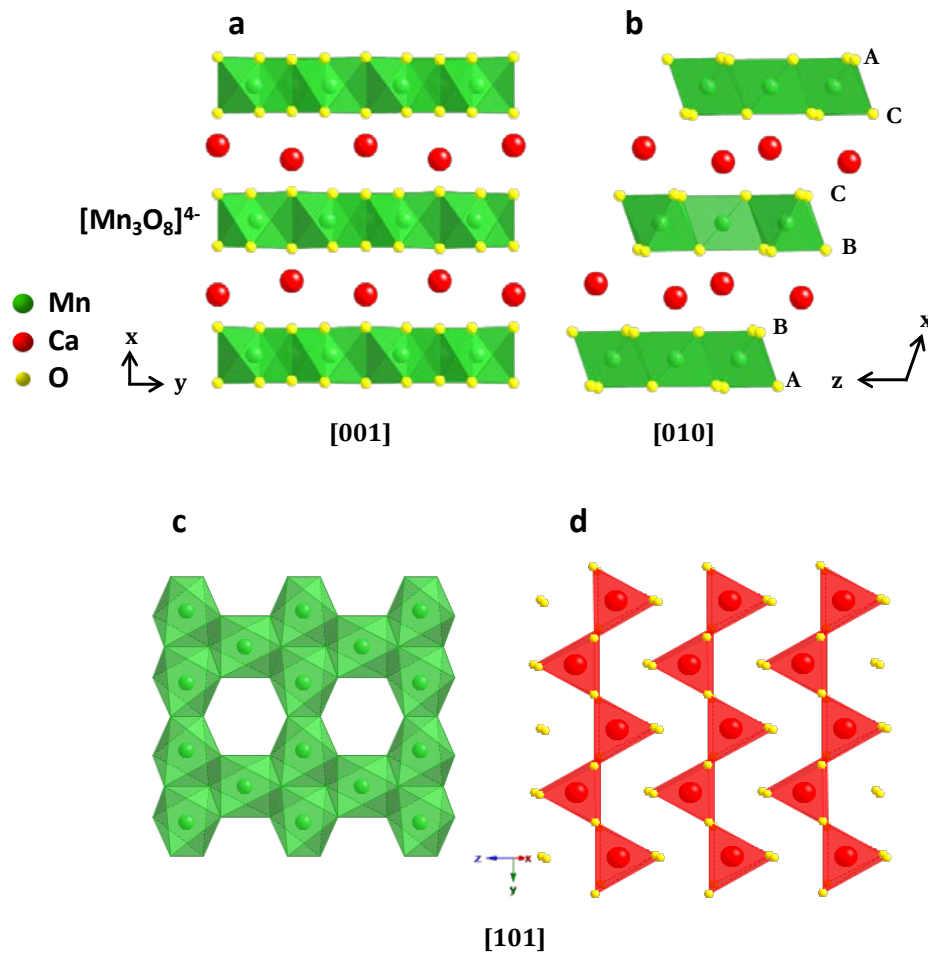


Figura I.5.- Representación esquemática de la estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ en las proyecciones (a) [001] y (b) [010]. Proyección [101] en la que se representa (c) una capa de octaedros MnO_6 y (d) una capa de prismas trigonales CaO_6 .

Dicho de otra manera, que resultará de gran utilidad para la posterior discusión de los resultados, la estructura de este óxido mixto de Ca y Mn (figura I.6.a) se puede describir como relacionada con el tipo estructural delafosita, ABO_2 , (figura I.6.b) con vacantes catiónicas, donde el Mn ocupa, de manera ordenada el 75% de las posiciones, y el Ca ocupa el 50%. Se trata, por tanto, de una delafosita con vacantes catiónicas de composición $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, formada por capas de octaedros (MnO_6) que comparten aristas, y los átomos de Ca se sitúan en el espacio interlaminar.

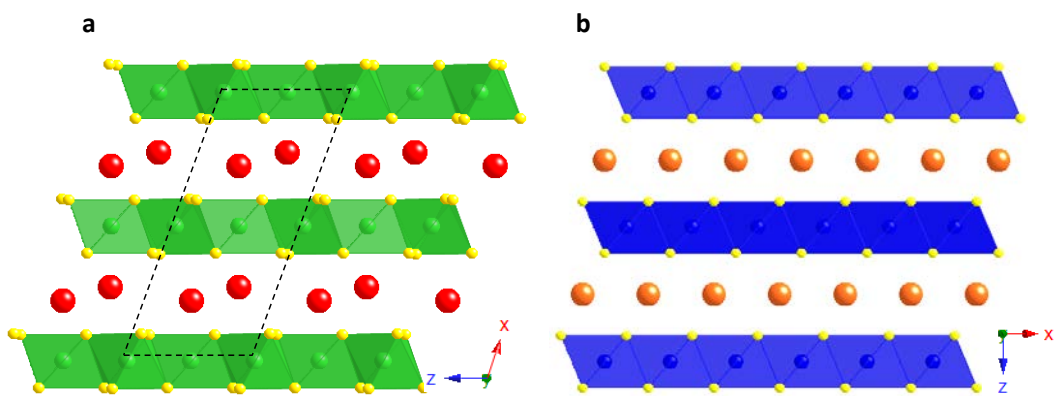


Figura I.6.- Estructura cristalina (a) del compuesto laminar $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a lo largo de la dirección $[010]$ y (b) de la delafosita $\alpha\text{-NaFeO}_2$ a lo largo de la dirección $[010]$.

Este óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es un excelente candidato como material de partida para la obtención de nuevos materiales en el sistema Ca-Mn-O. Efectivamente, la reducción controlada de dicho óxido puede conducir a la estabilización de nuevos óxidos de estequiometría $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ en los que el manganeso puede presentar estados de oxidación entre +2 y +4, ya que el producto final del proceso de reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{2+}\text{O}_5$, es decir, $x=0.6$ en la disolución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.

Los óxidos mixtos de los metales de transición representan una de las alternativas más consistentes para sustituir a los catalizadores basados en metales nobles, debido no sólo a su bajo coste comparado con el de los metales de la mena del platino, sino también por la relativa facilidad de su síntesis y su extraordinaria capacidad para acomodar variaciones de la subred aniónica sin que se produzcan cambios significativos en su estructura media. Diferentes trabajos ponen de manifiesto que los óxidos del sistema Ca-Mn-O presentan mejor actividad catalítica, en el proceso anteriormente citado de la descomposición fotocatalítica del agua, que los óxidos binarios de manganeso [25, 26]. Aunque otros compuestos metálicos presentan esta actividad [27], suelen contener metales caros o escasos, por lo que los óxidos mixtos de manganeso se han situado en primera línea por su abundancia en la naturaleza y ser respetuosos con el medio ambiente. Entre ellos, los óxidos laminares derivados de la estructura delafosita, como la birnesita, pero también óxidos tridimensionales con Mn(III), como la marokita CaMn_2O_4 [28], a pesar de su relativamente baja

superficie específica, se presentan como candidatos ideales por su elevada velocidad de reacción por mol de manganeso. Sin embargo, los parámetros estructurales que influyen en dicha actividad no han sido claramente identificados y deben seguir desarrollándose nuevos métodos de síntesis para disminuir su tamaño.

Para relacionar la actividad catalítica de los óxidos mixtos con el estado electrónico de los iones de transición o con los defectos presentes en estos compuestos, el modelo de reacción más ampliamente utilizado ha sido la oxidación catalítica de CO, donde los óxidos mixtos, bajo determinadas circunstancias, se han mostrado como catalizadores prometedores en reacciones que envuelven procesos *redox*. Este es el caso de la oxidación selectiva de moléculas que contienen C [29]), donde la deficiencia aniónica juega un papel importante, aunque todavía existe un considerable debate sobre el origen de dicha actividad [30-33].

El CO es uno de los contaminantes principales hoy en día debido, no solo a la combustión incompleta de la gasolina en motores de automoción, sino también por las emisiones que se producen en actividades industriales y domésticas. Dada su afinidad con la hemoglobina y su carácter precursor de ozono troposférico resulta altamente tóxico. Su escasa solubilidad en agua limita su eliminación, por lo que su oxidación a CO₂ es una cuestión primordial para la purificación del aire en el control de las emisiones del parque automovilístico. Una vez más, los metales nobles con tamaño nanométrico parecen ser los catalizadores más eficaces para reducir los niveles de emisión de CO [34] pero, además del mencionado coste elevado, ven limitado su uso industrial por problemas de desactivación bajo las condiciones de reacción. Esto ha generado una actividad creciente en la búsqueda de óxidos mixtos eficaces en la oxidación catalítica del monóxido de carbono, que proporciona, además, información primordial sobre la superficie del óxido. En las últimas décadas [35], se ha confirmado que los óxidos mixtos de manganeso y de cobalto, con estructura derivada de la perovskita AMO₃, son materiales que presentan una considerable actividad en este proceso de oxidación, donde la sustitución parcial de Mn o Co, así como la del catión A (generalmente un lantánido por un alcalinotérreo) pueden mejorar la actividad catalítica y estabilidad del material [36]. La búsqueda de óxidos mixtos catalizadores

se ha ampliado, en particular, a los tipos estructurales espinela [37] y K_2NiF_4 , es decir, el término $n=1$ de la serie de Ruddlesden y Popper [38] que, en general, son menos activos que los óxidos simples o los derivados de la perovskita.

Por las razones apuntadas, bajo coste, bajo impacto medioambiental, estado de oxidación mixto del Mn y flexibilidad estructural de sus óxidos, entre otras, la aplicación en catálisis de óxidos mixtos de manganeso ha suscitado un interés creciente, no solo en los ejemplos citados, sino en otros como los procesos de oxidación de compuestos orgánicos, tanto en fase gaseosa (VOCs) como acuosa (CWO) [39-42]. Sin embargo, y a pesar de su interés, no existen estudios detallados en la bibliografía que permitan correlacionar las propiedades redox y estructurales de estos óxidos, a escala atómica, con su actividad. Estas propiedades *redox* se manifiestan de manera ejemplificadora en el caso concreto de la actividad catalítica anteriormente citada de la perovskita CaMnO_3 [43]. Sobre la base de estas ideas, y dada la elevada reactividad por mol de oxígeno que presentan los óxidos derivados de la estructura delafosita, los materiales del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$, con estructura laminar, se configuran como candidatos prometedores para analizar cómo varía la actividad catalítica en función de la variación del estado de oxidación del manganeso y de la subred aniónica, en definitiva, de su comportamiento *redox*.

1.2.- Objetivos

La creciente necesidad de óxidos mixtos funcionales tanto en dispositivos eléctricos y magnéticos como para su uso en la oxidación catalítica de monóxido de carbono requiere no sólo un estudio sistemático de sus propiedades básicas, sino también la búsqueda de estrategias de síntesis adecuadas para su obtención con el tamaño y forma deseados. Dado el papel primordial que parece jugar el manganeso en estos compuestos y la relativa poca atención que se ha prestado a los óxidos con estructura laminar, el objetivo principal de esta tesis consiste en establecer las relaciones entre la composición, estructura/morfología y propiedades físico-químicas que presentan los diferentes óxidos del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$. Para ello, se han abordado los siguientes aspectos:

1.- Síntesis del óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, por métodos de química suave, que permite obtener el sólido con tamaño de partícula reducido. Entre los diferentes métodos en vía húmeda para obtener sólidos con tamaño de partícula reducida, el que permite un mejor control de la estequiometría es el de precursores. Concretamente, se ensayará un método de coprecipitación, basado en la precipitación en medio acuoso de un precursor con la relación catiónica deseada.

2.- La ingeniería de oxígeno es una herramienta cada vez más utilizada para el diseño de óxidos funcionales y desarrollo de nuevas superestructuras. Por medio de técnicas de ingeniería de oxígeno, que permiten determinar y controlar con precisión el contenido de oxígeno, se realizará un estudio exhaustivo del comportamiento *redox* de este material con objeto de modificar la subred aniónica (sin alterar, en la medida de lo posible, la catiónica) dando lugar a fases aisladas con manganeso en distintos estados de oxidación.

3.- El comportamiento funcional de los óxidos de los metales de transición está íntimamente relacionado con la naturaleza de sus defectos estructurales y el modo de acomodación de las subredes catiónica y aniónica. Para ello resulta imprescindible una caracterización estructural a escala atómica que relacione estos aspectos estructurales con las propiedades. El desarrollo de nuevas lentes electrónicas en microscopios electrónicos de transmisión ha permitido la puesta a punto de nuevas herramientas que ofrecen información estructural y analítica con resolución atómica.

Par ilustrar el potencial de las técnicas actuales de STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) en los recientes microscopios electrónicos con aberración corregida, se ha realizado una cuidadosa caracterización de la composición y microestructura de las fases obtenidas, tanto en el proceso de reducción como en el de oxidación, así como de la morfología y tamaño de partícula de las mismas. Esta se llevará a cabo complementando la información estructural obtenida por difracción de rayos X (DRX) y de neutrones (DN) con el uso combinado de una serie de técnicas relacionadas con la microscopía electrónica: difracción de electrones de área seleccionada (SAED), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), HAADF (*High Angular Annular Dark Field*), ABF (*Annular Dark Field*) y otras técnicas asociadas como la espectroscopia de pérdida de energía de los electrones (EELS) o de dispersión de energía de rayos X (XEDS).

4.- La utilización de técnicas de campo oscuro en microscopios electrónicos convencionales ha puesto de manifiesto, la presencia de *nanoclusters* ordenados a corta distancia de Ca-Mn con estructura tipo NaCl en el seno de una matriz desordenada de dicho tipo estructural y composición CaMnO_2 . Se ampliará este estudio al sistema objeto de estudio, en particular, al producto final de la reducción ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$) para analizar, con resolución atómica estructural y analítica, como afecta este cambio en la relación Ca/Mn a la presencia de *nanoclusters* y se ampliará el estudio a otros óxidos del sistema Ca-Mn-O.

5.- Las perovskitas son consideradas como la alternativa a los metales más prometedora en la oxidación catalítica de CO por su extraordinaria capacidad para acomodar diferentes modos de acomodación de las variaciones de composición de la subred aniónica. Estos procesos son conocidos en perovskitas cúbicas y hexagonales. Las variaciones de composición de la subred aniónica en óxidos laminares derivados del tipo delafosita, en particular del sistema Ca-Mn-O no son conocidos. Nuestro objetivo será estudiar los mecanismos por los que se producen las variaciones de composición y estructurales en la reducción del $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y su influencia en el comportamiento catalítico y magnético del sistema.

II.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

II.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Síntesis y caracterización estructural

De acuerdo con el diagrama de fases del sistema Ca-Mn-O, propuesto por Longo *et al* [4] (figura I.3 del apartado anterior), la estabilización del óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ requiere temperaturas de síntesis inferiores a 900°C con el fin de evitar la formación de otros óxidos mixtos de Ca y Mn más estables, como la perovskita CaMnO_3 [7] y la marokita CaMn_2O_4 [8]. Para ello, es necesario recurrir a métodos de química suave que permiten rebajar la temperatura de síntesis con respecto al método cerámico y evitan la estabilización de estos óxidos mixtos de calcio y manganeso.

En la bibliografía, se han descrito varios métodos de química suave para obtener el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ como, por ejemplo, la síntesis sol-gel [44], la síntesis hidrotermal [45], la síntesis de sales fundidas [46] y el método de precursores [47].

La preparación de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se ha llevado a cabo mediante el método de precursores por coprecipitación. Este método permite preparar un precursor sólido con la misma relación catiónica que la fase que se quiere obtener. En este caso, el precursor que se obtiene es un carbonato mixto de calcio y manganeso, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$.

Este precursor se prepara mediante la coprecipitación de especies de similar producto de solubilidad, para evitar que se favorezca la precipitación del compuesto con menor valor del producto de solubilidad y, de esta forma, evitar la precipitación segregada de las diferentes especies. Para ello, se disuelven las cantidades estequiométricas de los reactivos de partida y se coprecipitan con un precipitante que se añade en exceso.

En este caso particular, los carbonatos simples CaCO_3 y MnCO_3 presentan valores del producto de solubilidad similares, $K_{ps} = 4,5 \cdot 10^{-9}$ y $5 \cdot 10^{-10}$, respectivamente. Por esta razón, estos compuestos son susceptibles de coprecipitar bajo una misma especie: un único carbonato mixto de Ca y Mn.

Para preparar este carbonato mixto, de fórmula $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$, se disuelven, en medio ácido diluido (HNO_3 , 1M), las cantidades estequiométricas de CaCO_3 (Aldrich, 99%) y MnO (Aldrich, 99%), y se precipitan como carbonato mixto, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}(\text{CO}_3)_5$, debido al cambio de pH (de ácido a básico) que provoca en el medio la adicción en

exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (precipitante). El precipitado obtenido a $\text{pH} \approx 9$ se filtra en un sistema de vacío al aire y se lava con agua destilada para eliminar el exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Panreac, 98%) usado para la precipitación.

El diagrama de difracción de rayos X del precipitado se muestra en la figura II.1. Todos los máximos pueden asignarse a la fase CaCO_3 o MnCO_3 con estructura tipo calcita que cristaliza en el sistema romboédrico con grupo espacial $R\bar{3}c$, y con parámetros de celda $a=b=0.481 \text{ nm}$ y $c=1.585 \text{ nm}$.

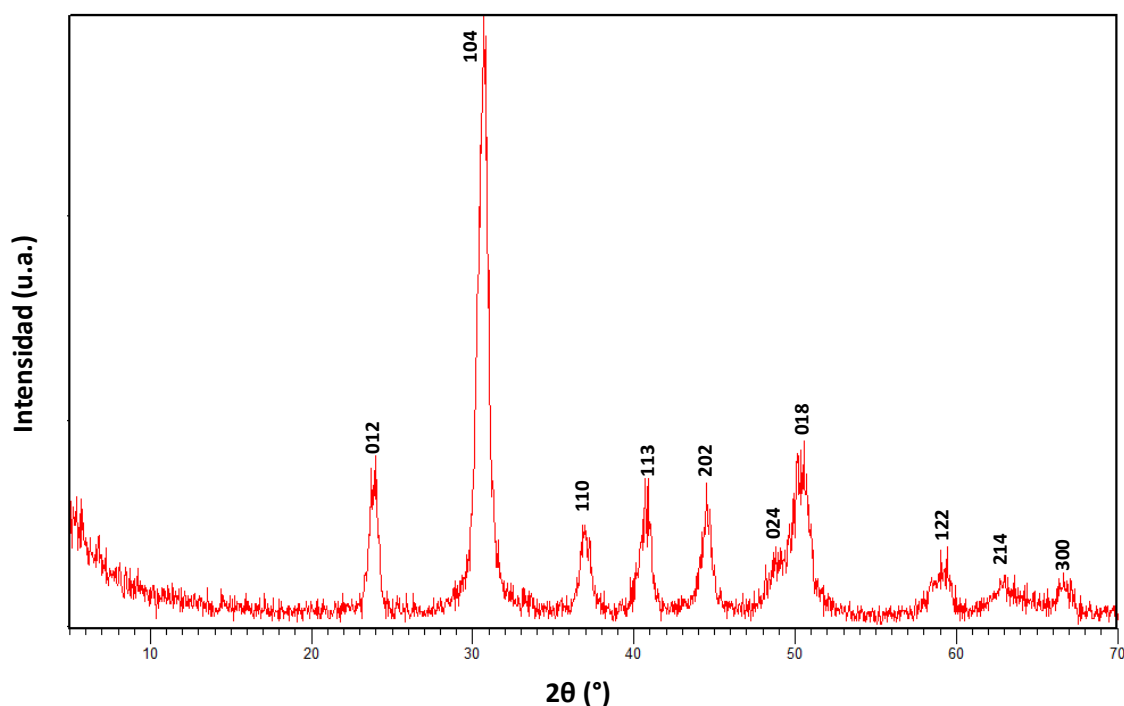


Figura II.1.- Diagrama de difracción de rayos X del producto de la coprecipitación.

El estudio de la composición catiónica promedio, llevado a cabo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), muestra una relación $\text{Ca}:\text{Mn} = 2:3$, en buen acuerdo con la composición nominal. Este dato confirma que el carbonato mixto obtenido presenta la composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}(\text{CO}_3)_5$.

La descomposición de este carbonato mixto, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$, a 650°C durante 5 h y en corriente de O_2 conduce a la formación del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ como única fase. Efectivamente, todos los máximos de difracción del diagrama de difracción de rayos X mostrado en la figura II.1, se pueden asignar a una celda unidad monoclinica con

grupo espacial C2/m y parámetros de celda $a=1.102$, $b=0.582$, $c=0.494$ nm y $\beta=109.7^\circ$, de acuerdo con lo descrito en la bibliografía por Longo *et al* [13].

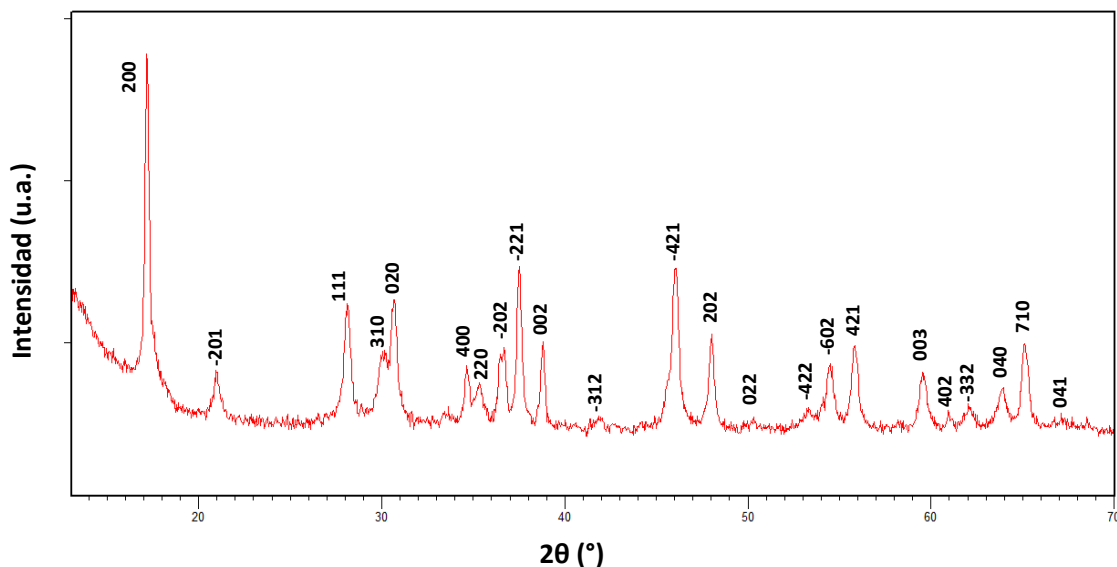


Figura II.2.- Diagrama de difracción de rayos X del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$.

La composición catiónica del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se analizó, de nuevo, por EDS. La relación catiónica está en buen acuerdo con la composición nominal: $\text{Ca}:\text{Mn} = 2:3$.

La caracterización morfológica se ha llevado a cabo por microscopía electrónica de barrido (SEM). La micrografía SEM, figura II.3.a, muestra que este material está formado por microesferas con un tamaño medio de $3\ \mu\text{m}$ (ver tabla II.1), similar al descrito, con valores entre $1\text{--}3\ \mu\text{m}$, en la bibliografía [48]. Cada microesfera está constituida por nanopartículas que se aglomeran para dar esta morfología esférica. Esta forma podría tener su origen en el proceso de precipitación en disolución acuosa utilizado para la obtención del precursor. Efectivamente, la micrografía del precursor, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$ (figura II.3.b), muestra que este carbonato mixto también está constituido por microesferas. El tratamiento térmico ($650\ ^\circ\text{C}$ en corriente de O_2) realizado al precursor para la obtención de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ no modifica la geometría esférica. Sin embargo, como cabría esperar, se observa un aumento del tamaño de las nanopartículas, tal como se muestra en la tabla II.1.

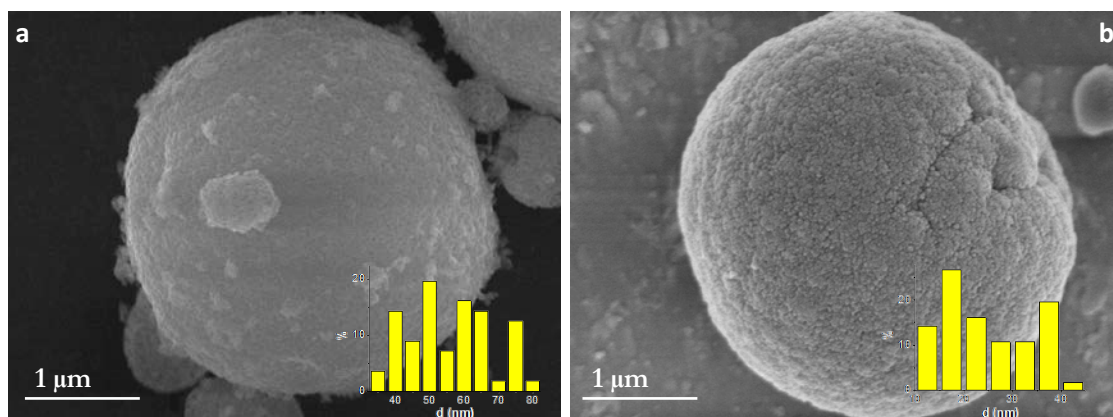


Figura II.3.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras (a) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y (b) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$ con sus correspondientes gráficas de distribución de tamaño de partícula.

La siguiente tabla (tabla II.1) recoge los distintos tamaños de microesfera y de las partículas que constituyen dichas esferas.

Tabla II.1: Valores de diámetro de microesfera y tamaño de partícula

Composición	Φ_{esfera} (μm)	$r_{\text{partícula}}$ (nm)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$	3 - 3.5	20 - 40
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	3.2 - 3.5	40 - 80

El estudio del proceso de formación de microesferas se describe en el anexo A (página 133).

Caracterización microestructural por difracción de neutrones

Con el fin de realizar un estudio estructural más detallado de este óxido laminar, se adquirió el diagrama de difracción de neutrones a temperatura ambiente. Los datos fueron refinados utilizando, como modelo de partida, el óxido isoestructural $\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ [21]. La figura II.5 muestra el ajuste de los datos de difracción. Se trata de una fase única que cristaliza en el sistema monoclinico, G.E. $C2/m$ y parámetros de celda $a=1.10266(2)$, $b=0.58340(1)$, $c=0.49415$ nm y $\beta=109.676(1)^\circ$. Los detalles estructurales se recogen en la tabla II.2 y II.3.

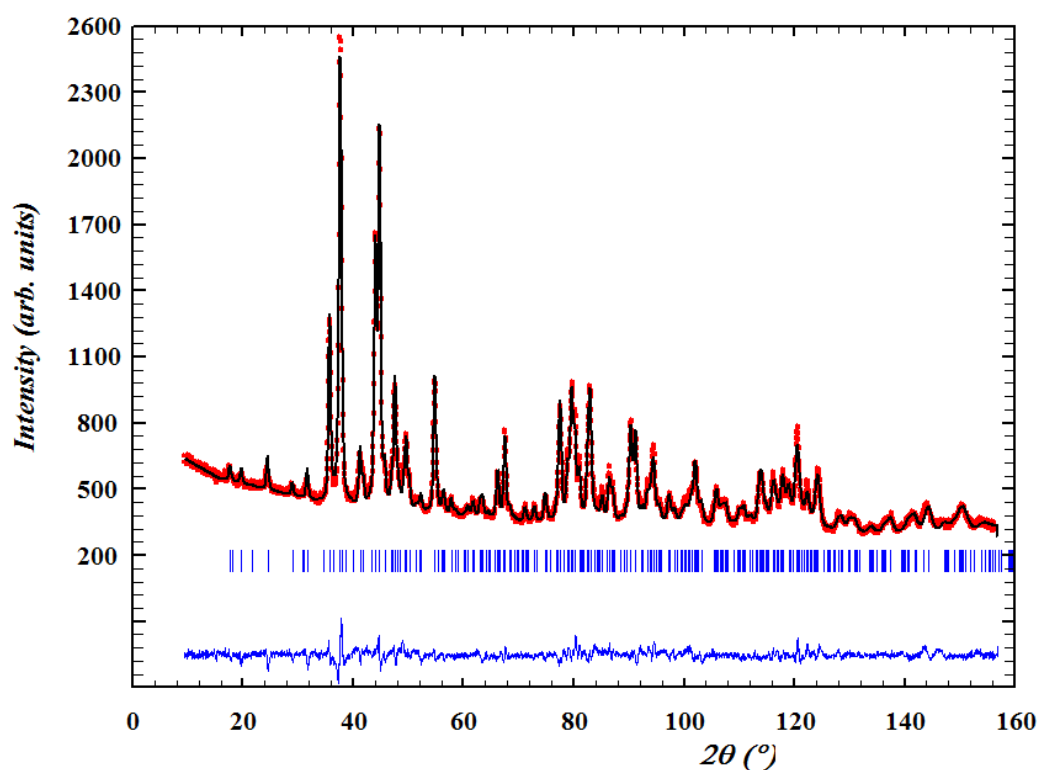


Figura II.5.- Diagrama de difracción de neutrones a temperatura ambiente y perfil del ajuste Rietveld correspondientes al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. La línea sólida en azul muestra la diferencia entre los datos experimentales y calculados. Las barras verticales indican las reflexiones permitidas para el grupo espacial $C2/m$.

Tabla II.2. Posiciones atómicas del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a temperatura ambiente

	X	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Ca	0.7246(4)	0	0.6643(8)	1.11(4)
Mn1	0	0.2522(8)	0	0.46(4)
Mn2	0	0	0.5	0.46(4)
O1	0.6045(3)	0	0.9511(6)	0.61(2)
O2	0.5965(4)	0.5	0.9007(6)	0.61(2)
O3	0.0995(2)	0.2232(4)	0.3969(4)	0.61(2)

$$R_B=4.89, R_p=2.70, \chi^2=4.75$$

Tabla II.3. Distancias y ángulos de enlace de la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Distancias (Å)		
Ca-O1 - 2.241(6)	Mn1-O1 (x2) - 1.915(4)	
Ca-O2 - 2.378(4)	Mn1-O2 (x2) - 1.972(4)	Mn1-Mn1 - 2.943(7)
Ca-O3 (x2) - 2.438(5)	Mn1-O3 (x2) - 1.905(2)	Mn1-Mn2 - 2.876(2)
Ca-O3 (x2) - 2.242(3)	Mn2-Ca - 3.397(5)	
	Mn2-O2 (x2) - 1.907(3)	
	Mn2-O3 (x4) - 1.880(2)	

Ángulos (°)	
Mn1-O2-Mn2 - 95.69(19)	Mn1-O1-Mn1 - 98.1(3)
Mn2-O2-Mn2 - 131.50(10)	Mn1-O2-Mn1 - 96.5(3)
Mn1-O3-Mn2 - 98.87(14)	

Estos resultados muestran que esta estructura se puede considerar como una estructura laminar y describirse como constituido por infinitos bloques de $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4+}$ separados por capas de Ca^{2+} , figura II.6. Estos bloques están constituidos por dos tipos de octaedros MnO_6 distorsionados (Mn1O_6 y Mn2O_6) que comparten aristas. Un cuarto de las posiciones disponibles en esta capa de octaedros están vacías y el Ca^{2+} se sitúa por encima o por debajo de este octaedro vacío. Los cationes Mn2 están octaédricamente coordinados a 4 oxígenos ecuatoriales a 1.88 Å y a 2 oxígenos

apicales a 1.907 Å, ver tabla II.4, mientras que Mn1 se encuentra en un octaedro con dos distancias Mn-O=1.915 Å, dos a 1.972 Å y otros dos a 1.905 Å.

El Ca^{2+} se encuentra en un prisma trigonal constituido por 6 átomos de oxígeno; 3 de ellos pertenecen a una capa de octaedros y los otros 3 provienen de la siguiente capa de octaedros.

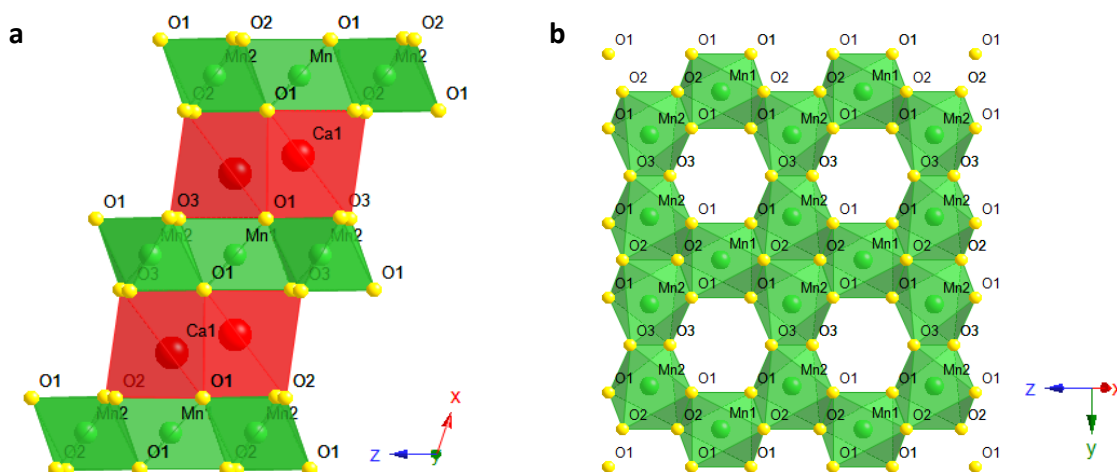


Figura II.6.- Representación esquemática de la estructura del óxido laminar $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a lo largo de las proyecciones (a) [010] y (b) [101] en las que se identifican los distintos átomos.

Estudio por microscopía electrónica de transmisión

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se realizó en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100. La figura II.7 muestra los diagramas de difracción de electrones (SAED) a lo largo de los principales ejes de zona adquiridos: $[010]$, $[100]$ y $[\bar{1}01]$, figura II.7.a, b y c, respectivamente. Todos los máximos se pueden asignar de acuerdo con la celda monoclinica descrita con grupo espacial $C2/m$ y parámetros de celda de acuerdo con la información suministrada por DN y DRX. Las distancias 0.52 y 0.46 nm corresponden a los espaciados cristalográficos d_{200} y d_{001} , respectivamente. El ángulo $\beta \approx 110^\circ$, característico de esta estructura monoclinica, se identifica claramente en el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]$ (figura II.7.a).

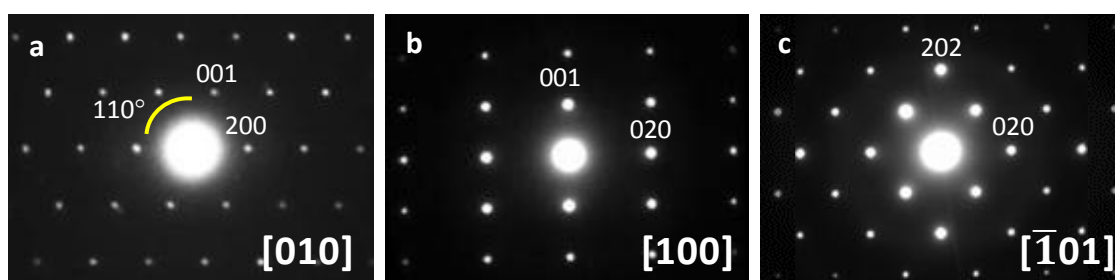


Figura II.7.- Diagramas de difracción de electrones del óxido mixto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ en sus principales ejes de zona: (a) $[010]$, (b) $[100]$ y (c) $[\bar{1}01]$.

La imagen de microscopía electrónica de alta resolución HRTEM (figura II.8) a lo largo de la dirección $[010]$ pone de manifiesto que se trata de un material aparentemente ordenado. La distancia entre los planos que contienen los contrastes brillantes (señalados en la figura II.8) es de 0.52 nm (d_{200}), por lo que estos contrastes pueden asociarse al potencial electrostático del entorno del manganeso en las capas de octaedros $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4+}$.

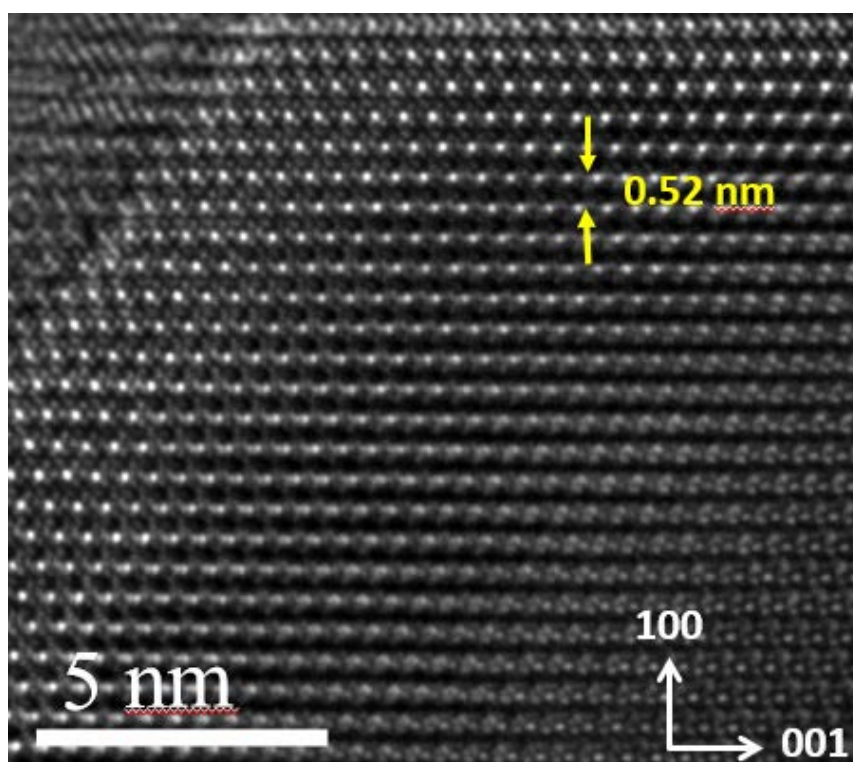


Figura II.8.- Imagen de alta resolución HRTEM a lo largo del eje $[010]$ correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

La distribución ordenada de los cationes Ca^{2+} y Mn^{4+} en capas alternadas a lo largo de la dirección $[100]$ se puede identificar por microscopía electrónica de transmisión-barrido, STEM, con resolución atómica. Efectivamente, con el fin de obtener información analítica a nivel atómico, se realizó un estudio por STEM y espectroscopía EELS en un microscopio con aberración corregida en la lente condensadora JEOL ARM200cF.

En las imágenes HAADF obtenidas, el contraste depende del número atómico Z , por lo que se trata de una técnica ideal para confirmar la distribución catiónica. La figura II.9.a muestra la imagen de STEM-HAADF del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a lo largo del eje de zona $[010]$. Las columnas más brillantes pueden asociarse al elemento más pesado, Mn ($Z=25$), mientras que aquéllas que presentan un contraste menos brillante se podrían asociar al Ca ($Z=20$). Las posiciones de estas columnas coinciden con el modelo propuesto para la estructura del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (como puede observarse en la figura II.9.a)

Es importante destacar que en la imagen se observa una variación sutil de intensidad en las columnas brillantes (correspondientes a columnas de átomos de manganeso) a lo largo de la dirección $[001]$. Esta característica podría asociarse a una menor concentración de manganeso en esas columnas de átomos con respecto a la otra. Efectivamente, de acuerdo con el modelo estructural del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, las columnas de manganeso que aparecen con contraste menos brillante contienen la mitad de concentración de Mn que aquéllas que se aprecian con contraste más brillante, como consecuencia de las posiciones octaédricas sin ocupar que son el origen de la distribución ordenada tipo panel de abeja (*honeycomb*) [49], ver figura II.9.b. Estos resultados reflejan que la técnica es extremadamente sensible a la concentración atómica.

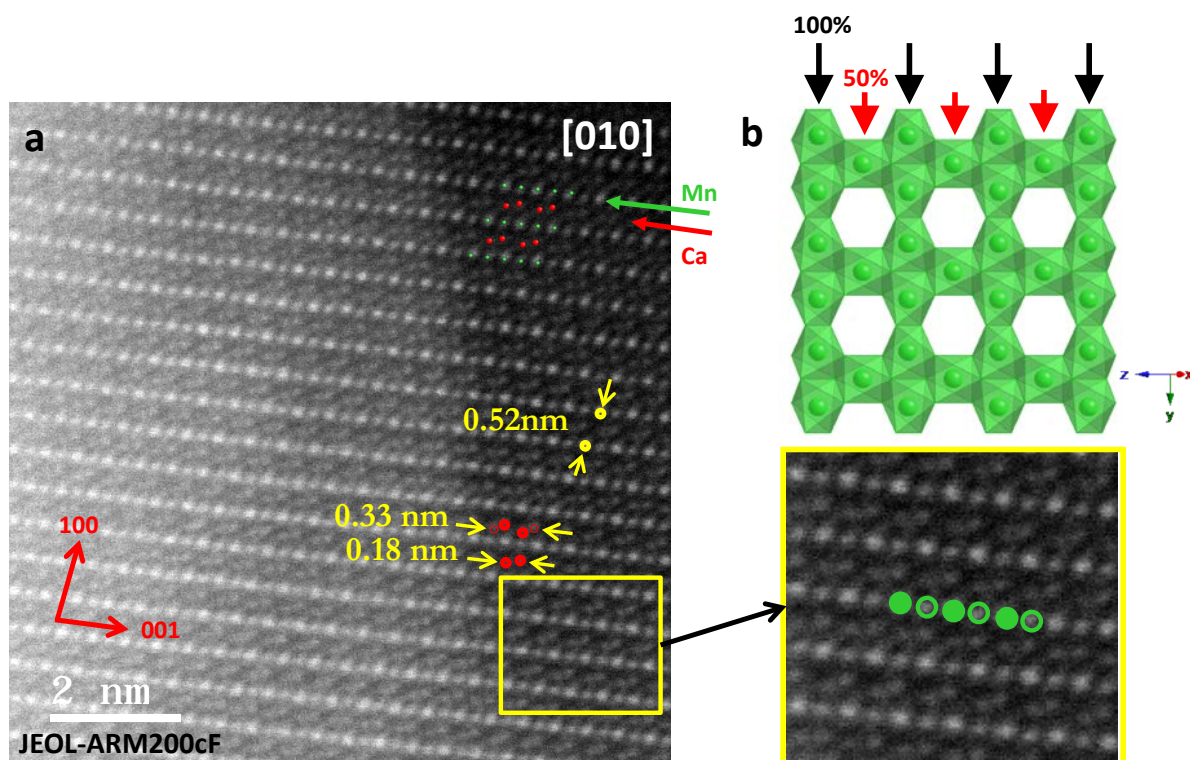


Figura II.9.- (a) Imagen en modo STEM a lo largo de [010] en el que se identifican distancias entre capas de 0.52 nm y distintas distancias entre columnas atómicas de Ca (0.18 y 0.33 nm). Ampliación de una zona para visualizar la variación de intensidad en los contrastes en las capas de manganeso. (b) Representación esquemática de una capa de octaedros de Mn en la proyección [101] en la que se muestra la diferente concentración de Mn a lo largo de la dirección [010].

Para identificar las columnas atómicas de Ca y Mn, es imprescindible llevar a cabo un estudio composicional paralelo mediante espectroscopia EELS. El espectro imagen, adquirido en modo STEM a lo largo del eje de zona [010] barriendo con el haz de electrones el área de interés de aproximadamente 7 nm², se muestra en la figura II.10a. El espectro suma correspondiente al área de interés (figura II.10b) muestra el perfil típico usado para generar el mapa químico de los elementos (Ca y Mn) donde vemos la estructura fina de los bordes de absorción (ELNES) del Ca-L_{2,3}, Mn-L_{2,3} y O-K. El mapa químico obtenido a lo largo de la dirección [010] permite confirmar la distribución ordenada de Ca y Mn en capas en el óxido Ca₂Mn₃O₈, como puede identificarse en las figuras II.10c-e, en las que se ha marcado Ca en rojo, O en azul y Mn en verde, respectivamente. El mapa químico correspondiente a la suma de las tres señales se muestra en la figura II.10.f. Para determinar el estado de oxidación del

manganeso, se adquirió el espectro EELS. La figura II.10.g muestra que la línea ELNES $L_{2,3}$ -Mn y la posición en energía corresponden al perfil que presenta el Mn^{4+} en coordinación octaédrica [50].

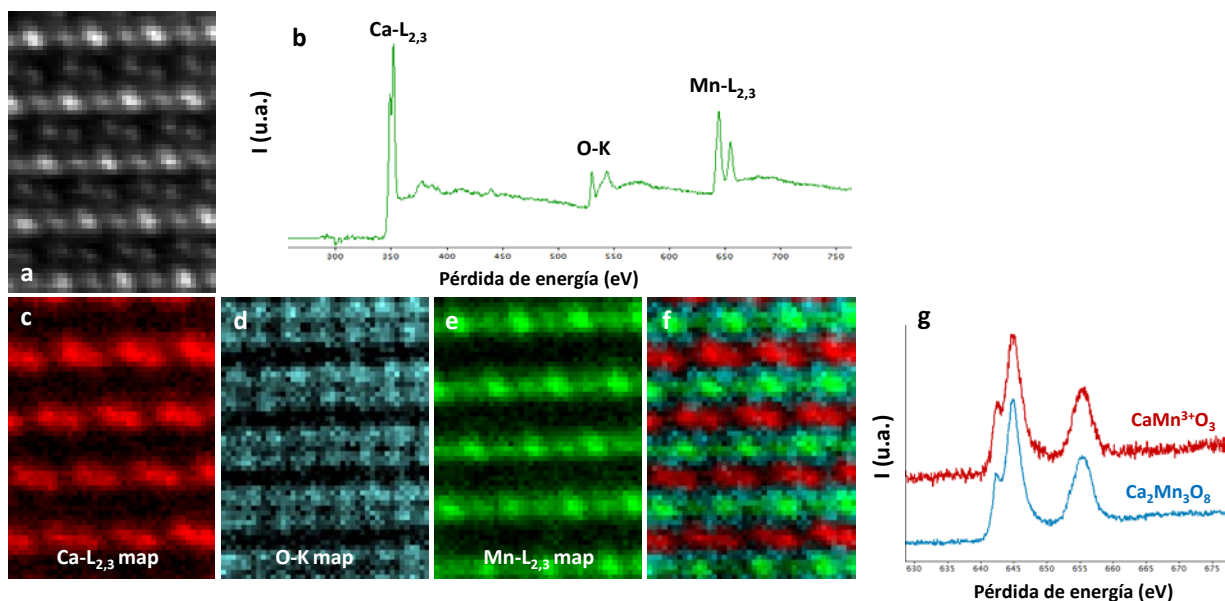


Figura II.10.- Estudio por EELS de una zona representativa del óxido $Ca_2Mn_3O_8$ a lo largo de la dirección [010]. (a) Espectro EELS obtenido en esa zona. (b) Señal HAADF adquirida simultáneamente con la señal EELS. Mapas químicos con resolución atómica de (c) Ca- $L_{2,3}$, (d) O-K y (e) Mn- $L_{2,3}$. (f) Mapa químico en el que se representan, conjuntamente, las columnas atómicas de Ca (rojo), Mn (verde) y O (azul). (g) Espectro EELS correspondiente a la señal Mn- $L_{2,3}$ del óxido $Ca_2Mn_3O_8$ superpuesta con la correspondiente al óxido de Ca y Mn utilizado como patrón ($CaMnO_3$).

Simultáneamente a la imagen obtenida por STEM-HAADF, se adquiere la correspondiente imagen de ABF (figura II.11.b). Esta última revela la presencia de unas columnas atómicas extra, que no se apreciaban en la imagen de HAADF, y que se atribuyen claramente a las columnas de oxígenos (marcados en la figura II.11.b con puntos amarillos), donde se pone de manifiesto la secuencia ...Ca-O-Mn-O-Ca... a lo largo de la estructura. En ambas figuras se ve cómo el modelo estructural correspondiente (figura II.11.c) se ajusta perfectamente con las imágenes adquiridas.

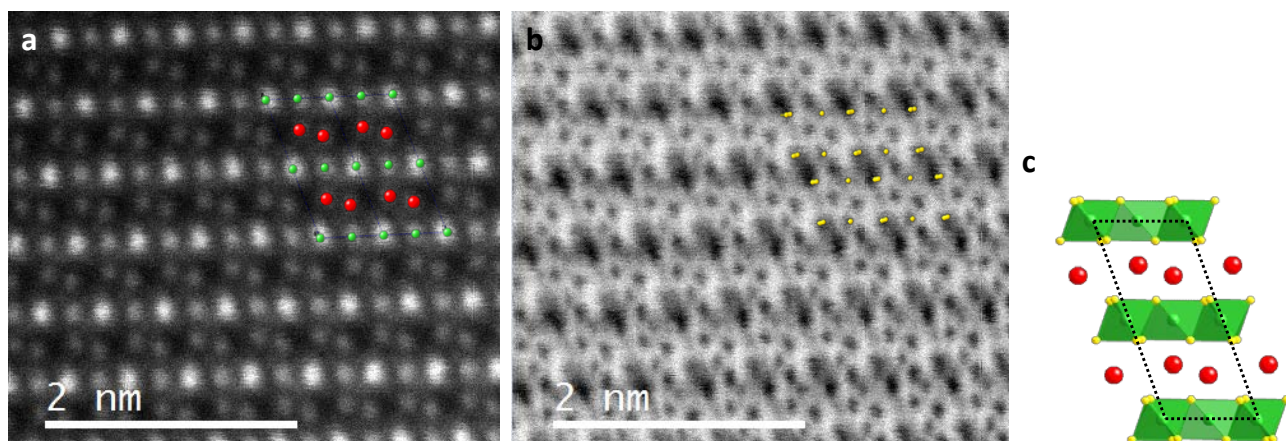


Figura II.11.- (a) Imagen HAADF correspondiente a $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a lo largo de $[010]$ en la que se marcan las posiciones de los cationes (Mn en verde, Ca en rojo), (b) imagen ABF adquirida simultáneamente en la que se indican, en amarillo, las posiciones de los átomos de oxígeno, (c) modelo esquemático de la estructura en la proyección $[010]$.

El conjunto de estos resultados ponen de manifiesto que el óxido mixto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ presenta una estructura, en la que los átomos de Ca y Mn se organizan en capas a lo largo de la dirección $[100]$ de la celda monoclinica en la que, además, los átomos de Mn presentan el estado de oxidación correspondiente a la composición nominal (Mn^{4+}).

III.- PROCESO DE REDUCCIÓN- OXIDACIÓN EN EL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$

III.- PROCESO DE REDUCCIÓN-REOXIDACIÓN EN EL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$

El proceso de reducción de otros óxidos mixtos de Ca y Mn, como por ejemplo CaMnO_3 y Ca_2MnO_4 , ha sido descrito por A. Reller y col. [5] en 1985. Estos autores han puesto de manifiesto que el tratamiento en atmósfera reductora de estas muestras da lugar, como productos finales de reducción, a óxidos con estructura tipo NaCl (CaMnO_2 y Ca_2MnO_3 , respectivamente) y Mn en estado de oxidación 2+.

De la misma manera que para los materiales previamente comentados, el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es un excelente candidato como material de partida para la obtención de nuevos materiales en el sistema Ca-Mn-O. Efectivamente, la reducción controlada de dicho óxido permite estabilizar nuevos óxidos de estequiometría $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ en los que el manganeso puede encontrarse en distintos estados de oxidación (+2, +3, +4).

Estos autores no sólo estudiaron los procesos de reducción de óxidos de Ca y Mn, sino que también observaron que el proceso posterior de oxidación conducía a la formación de la fase de partida. Es decir, estos procesos de reducción-oxidación son procesos reversibles.

Con estas ideas en mente, se ha estudiado el comportamiento *redox* del óxido laminar $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Para ello se ha realizado un estudio termogravimétrico en una balanza Cahn D-200 en atmósfera controlada. La figura III.1 muestra la curva de pérdida y ganancia de peso, respectivamente, del material de partida, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Es decir, la curva de pérdida de peso se corresponde con el proceso de reducción, y la posterior curva de ganancia de peso con el proceso de re-oxidación.

Efectivamente, el proceso de reducción de este compuesto revela que, tras la pérdida de peso de 12.8%, se obtiene una fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Esta, a su vez, puede oxidarse dando lugar de nuevo a un óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Es importante resaltar la pérdida de masa inicial a baja temperatura ($T \approx 200^\circ\text{C}$). Esto puede ser debido a la pérdida de agua adsorbida en la superficie de la muestra del

óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, como se comentará más adelante en el estudio catalítico de esta muestra.

Cabe destacar además, que la curva en el proceso de reoxidación presenta una meseta o “*plateau*” para un valor de masa del 98 %. Dicho de otra manera, cuando se alcanza una $T \approx 630^\circ\text{C}$, la aparición de esa meseta podría indicar la estabilización de una fase en dicho proceso de re-oxidación. Este y otros detalles del proceso *redox* del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ se discutirán más adelante.

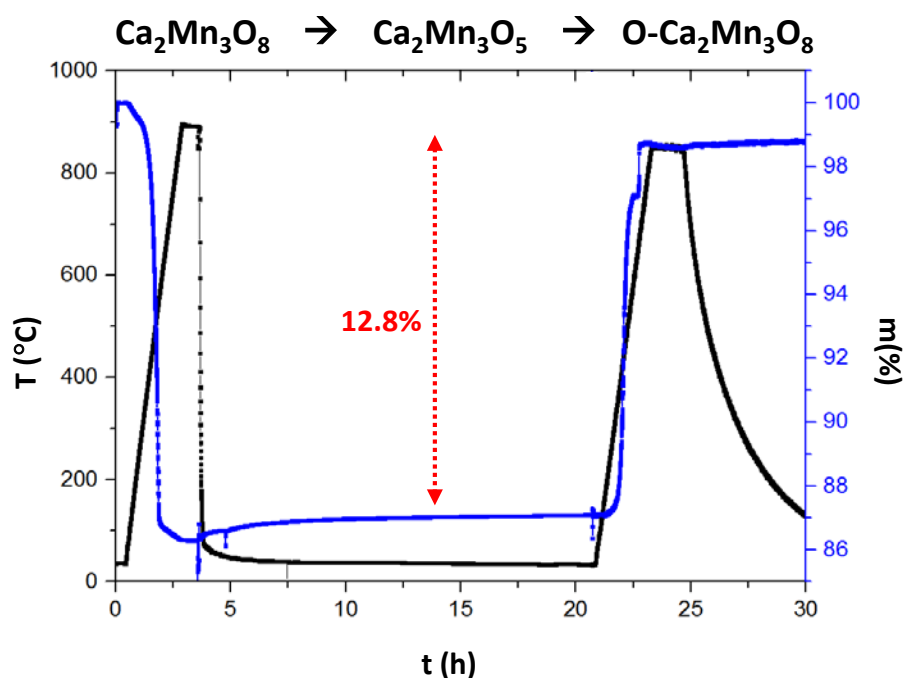


Figura III.1.- Análisis termogravimétrico que muestra la curva de reducción y posterior reoxidación: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

La evolución del proceso de reducción-reoxidación se ha llevado por difracción de rayos X (ver figura III.2).

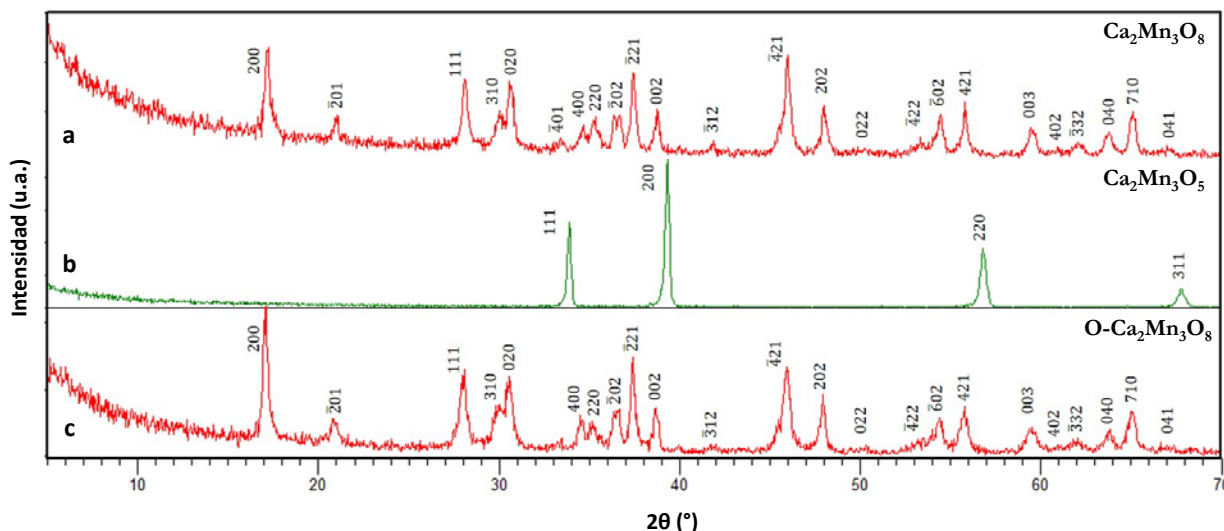


Figura III.2.- Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la evolución del proceso *redox* $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

El diagrama de difracción de rayos X del producto de reducción total es el característico de una estructura tipo NaCl, por lo que la reducción del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ permite estabilizar un óxido de estructura tipo NaCl.

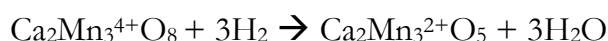
Todos los máximos del diagrama de difracción del producto de oxidación pueden corresponderse a los de la fase de partida. A este óxido estabilizado en el proceso de oxidación se le llamará $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ para diferenciarlo del de partida.

Estos resultados ponen de manifiesto que este proceso de reducción y posterior reoxidación es un proceso reversible, tal y como se encuentra descrito en la bibliografía para otros óxidos del sistema Ca-Mn-O.

Los detalles de las condiciones de los procesos de reducción y oxidación llevados a cabo así como la caracterización estructural y el estudio de las propiedades de los óxidos obtenidos se discutirán a lo largo de esta memoria.

III.1.- *Proceso de Reducción Total: Estabilización del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{2+}\text{O}_5$*

La preparación de la fase totalmente reducida, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$, se ha realizado en una electrobalanza Cahn D-200 por reducción en atmósfera controlada de, aproximadamente, 100 mg del óxido de partida. En este sentido, la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$ se obtiene por calcinación del material de partida a 800°C calentando a una velocidad de 6°C/min bajo una atmósfera de trabajo de 0.1 bar H_2 /0.4 bar He. La reacción que tiene lugar en este proceso de reducción es:



Estas condiciones conducen al óxido totalmente reducido con todo el manganeso en estado de oxidación Mn^{2+} .

El diagrama de difracción de rayos X de este óxido mixto se muestra en la figura III.1.1. Todos los máximos de difracción se pueden asignar a una celda cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de celda $a=0.458$ nm, característica del tipo estructural NaCl, sin observar máximos extras de superestructura ni máximos de impurezas.

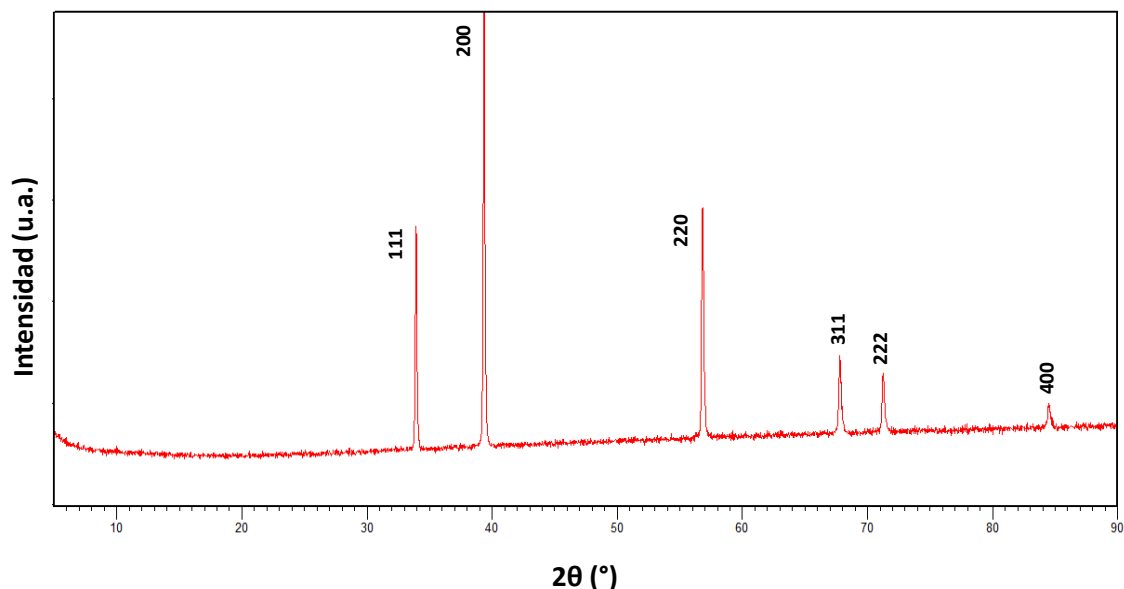


Figura III.1.1.- Diagrama de difracción de rayos X correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$

Estos resultados muestran que el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ($\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$) estabilizado presenta estructura tipo NaCl sin que haya evidencia de una distribución ordenada del Ca y Mn en capas similar a la fase de partida, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

La figura III.1.2 muestra la micrografía SEM del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Microesferas de 2-3 μm formadas por el aglomerado de nanopartículas de 200-300 nm constituyen la morfología de este óxido. Esta imagen permite concluir que el tratamiento térmico necesario para reducir el óxido superior $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ en $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ no modifica la morfología esférica, afectando únicamente al tamaño de las nanopartículas que componen la esfera que aumentan con el tratamiento con respecto al óxido de partida; aproximadamente 60 nm para el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y 300 nm para $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$.

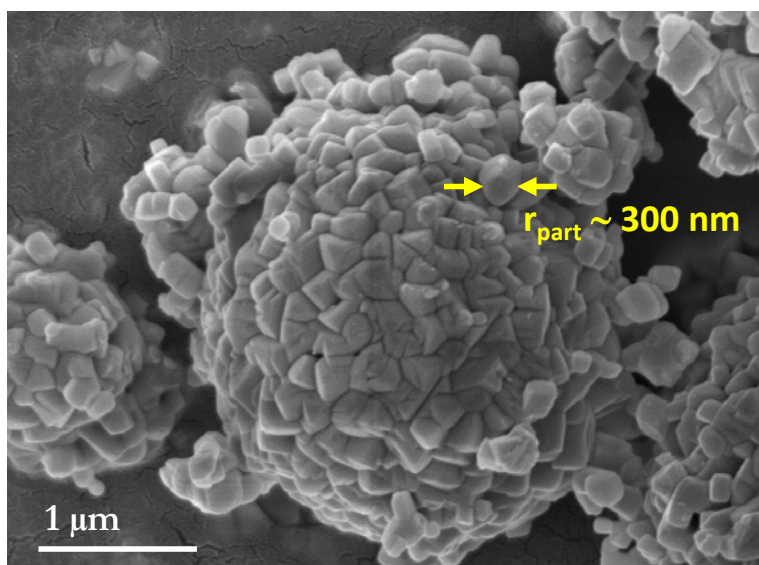


Figura III.1.2.- Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$.

La composición catiónica obtenida por EDS conduce a la relación catiónica Ca:Mn = 2:3, de acuerdo con la composición nominal.

Debido a que el Mn y el Ca presentan un factor de *scattering* tan diferente (Ca=4.70 y Mn=-3.73 fm), la técnica de difracción de neutrones podría dar información sobre un posible orden catiónico en la estructura.

El refinamiento de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente muestra que el compuesto obtenido, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ($\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$), es isoestructural al óxido MnO [51] con estructura tipo NaCl. Estos datos, por tanto, descartan orden a larga distancia entre el Ca y el Mn.

En la figura III.1.3 se muestra el ajuste del diagrama de difracción de neutrones. Los parámetros estructurales y una relación de distancias se recogen en las tablas III.1.1 y III.1.2, respectivamente.

Los cationes Ca y Mn están distribuidos al azar ocupando las posiciones $4b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), mientras que los átomos de oxígeno ocupan las posiciones $4a$ (0, 0, 0) en una celda unidad cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

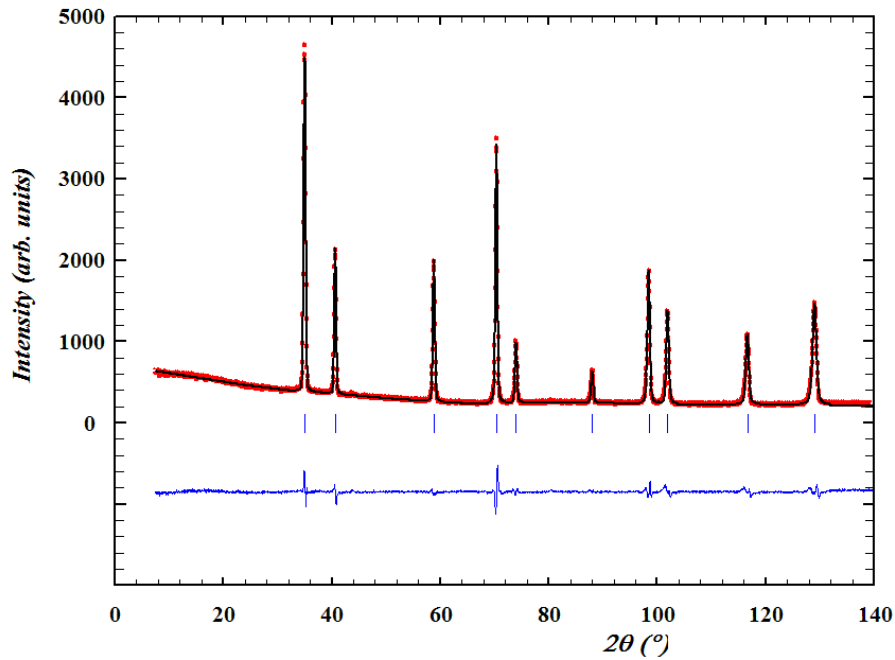


Figura III.1.3.- Refinamiento de los datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$.

Tabla III.1.1: Parámetros estructurales correspondientes al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ a temperatura ambiente:

	Ca/Mn ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	O (0,0,0)
B(Å)	0.18	0.67
Occ	0.40(1)/0.60(1)	1

$a=4.58764(5)$ Å, $R_B=1.87$, $\chi^2=6.2$, $R_{\text{exp}}=4.75$

Tabla III.1.2: Distancias de enlace (Å) a temperatura ambiente:

[Mn/Ca]-O (x6)	2.29382(2)
-----------------------	------------

Los datos muestran que los cationes Ca y Mn están distribuidos al azar en la posición 4b del G.E. $Fm\bar{3}m$. La relación Ca:Mn obtenida del refinamiento es 2:3, en buen acuerdo con la composición nominal.

Teniendo en cuenta el radio del calcio y del manganeso ($r(\text{Ca}^{2+}) = 114 \text{ pm}$; $r(\text{Mn}^{2+}) = 97 \text{ pm}$) [52], los parámetros de celda y las distancias de enlace están de acuerdo con los valores esperados para este óxido con $x=0.6$ del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ con estructura tipo NaCl [11]. El parámetro de celda aumenta a medida que aumenta el contenido en calcio, tal y como vemos en los valores recogidos en la tabla III.1.3.

Tabla III.1.3: Parámetro de celda de distintos óxidos con estructura tipo NaCl correspondientes al sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$:

	$\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$				
	x=1	x=0.6	x=0.5	x=0.45	x=0
	MnO*	$\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$	$\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}^*$	$\text{Ca}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{O}^*$	CaO*
a (nm)	0.444	0.458	0.463	0.467	0.480

* datos tomados de la referencia 11

La reversibilidad del proceso *redox* encontrada en el sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ sugiere un mecanismo basado en la pérdida de oxígeno, manteniendo el armazón de la subred catiónica en alguna escala. Debido a que los datos de difracción, tanto de rayos X como de neutrones, no revelan orden catiónico, se realizó un estudio por difracción de electrones, SAED.

La figura III.1.4 muestra los diagramas SAED característicos de esta fase a lo largo de los ejes de zona $[001]$, $[\bar{1}01]$ y $[1\bar{1}\bar{2}]$. Todos los máximos de difracción se pueden asignar a una celda cúbica con parámetros de celda en buen acuerdo con los determinados por difracción de rayos X y difracción de neutrones.

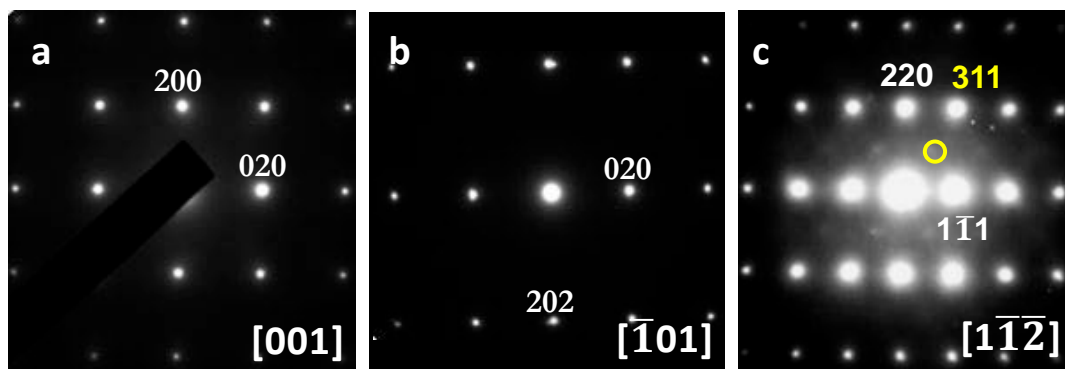


Figura III.1.4.- Diagramas de difracción de electrones correspondientes al óxido mixto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ a lo largo de los ejes de zona: (a) $[001]$, (b) $[\bar{1}01]$ y (c) $[1\bar{1}\bar{2}]$.

Es importante destacar que a lo largo de la proyección $[1\bar{1}\bar{2}]$, además de los máximos correspondientes a la fase cúbica de estructura tipo NaCl, se pueden apreciar reflexiones extra como se muestra esquemáticamente en la figura III.1.5.a, en la que se representa la celda recíproca a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]$. El origen difuso de los máximos de superestructura que doblan las reflexiones (311) y equivalentes sugiere que este orden catiónico tiene lugar únicamente a corta distancia en pequeñas áreas del cristal y puede ser debida a un orden catiónico Ca-Mn a corta distancia a lo largo de la dirección $[111]$. Este hecho se observa en todos los cristales analizados y, por tanto, no se trata de un hecho aislado. Esta característica puede ser debida a orden catiónico Ca-Mn a corta distancia a lo largo de la dirección $[111]$. En este sentido, la secuencia esperada con desorden catiónico $-\text{O}-(\text{Ca}/\text{Mn})-\text{O}-(\text{Ca}/\text{Mn})-$ se encontraría modificada a lo largo de la dirección $[311]$, dando lugar a una nueva secuencia con orden catiónico $-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-$ en la estructura tipo NaCl. Cabe señalar que solo esta secuencia a lo largo de la dirección $[311]$ del cubo dobla esa dirección como puede observarse en la figura III.1.5.b.

Este orden catiónico daría lugar a una superestructura derivada del tipo NaCl que se puede describir como formada por capas de octaedros MnO_6 que comparten aristas, conectadas con capas de octaedros CaO_6 compartiendo aristas, a lo largo de la dirección $[111]$ de la estructura tipo NaCl. Este tipo de orden ha sido previamente

observado [11] en el sistema CaMnO_3 - CaMnO_2 dando lugar a una distorsión romboédrica de la celda cúbica ($a_R=0.648$ nm).

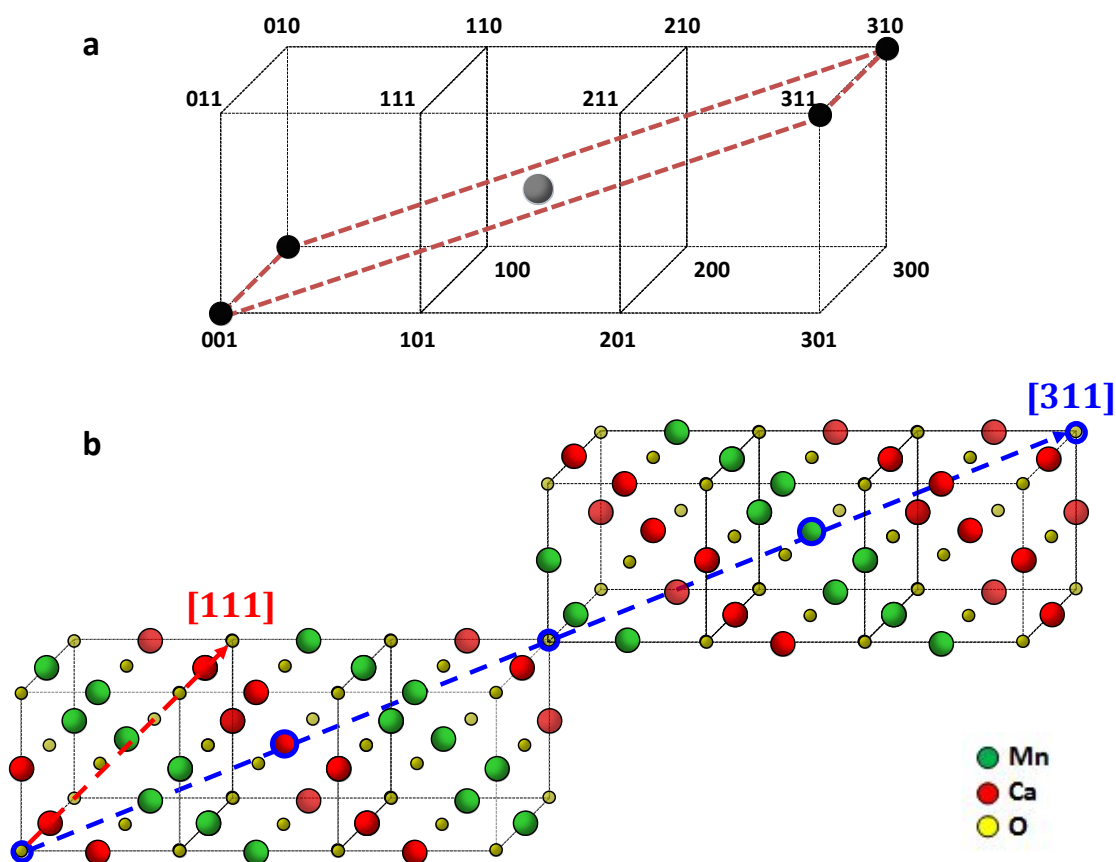


Figura III.1.5.- (a) Celda recíproca en a estructura cúbica NaCl. (b) Representación esquemática del orden $\dots\text{O}^{2-}\text{-Ca-O}^{2-}\text{-Mn-O}^{2-}\dots$ a lo largo de la dirección [311] en una estructura tipo NaCl con orden catiónico Ca-Mn a lo largo de la dirección [111].

Con el fin de averiguar el tamaño y la distribución de estos dominios de orden a corto alcance (short-range-order, SRO), recurrimos a la obtención de imágenes de campo oscuro en un microscopio electrónico de transmisión convencional. Esta técnica de imagen consiste en, una vez que el cristal está orientado a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]$ (que es en la que se identifica ese orden extra), centrar la apertura de objetivo más pequeña exclusivamente sobre una de las reflexiones difusas a $1/2$ de la dirección $(311)^*$ y obtener la imagen en esas condiciones (figura III.1.6). En este sentido, solo las regiones del cristal que originan estas reflexiones y, por tanto, las zonas del cristal con orden extra (SRO) brillarán en la imagen. Tal y como vemos en la figura II.8, esas

zonas brillantes corresponden a *nanoclusters* de, aproximadamente, 2 nm que, a su vez, corresponden a unas 3-5 celdas unidad de la estructura tipo NaCl. Estos *nanoclusters* se encuentran embebidos en zonas menos brillantes correspondientes a la matriz tipo NaCl con desorden catiónico.

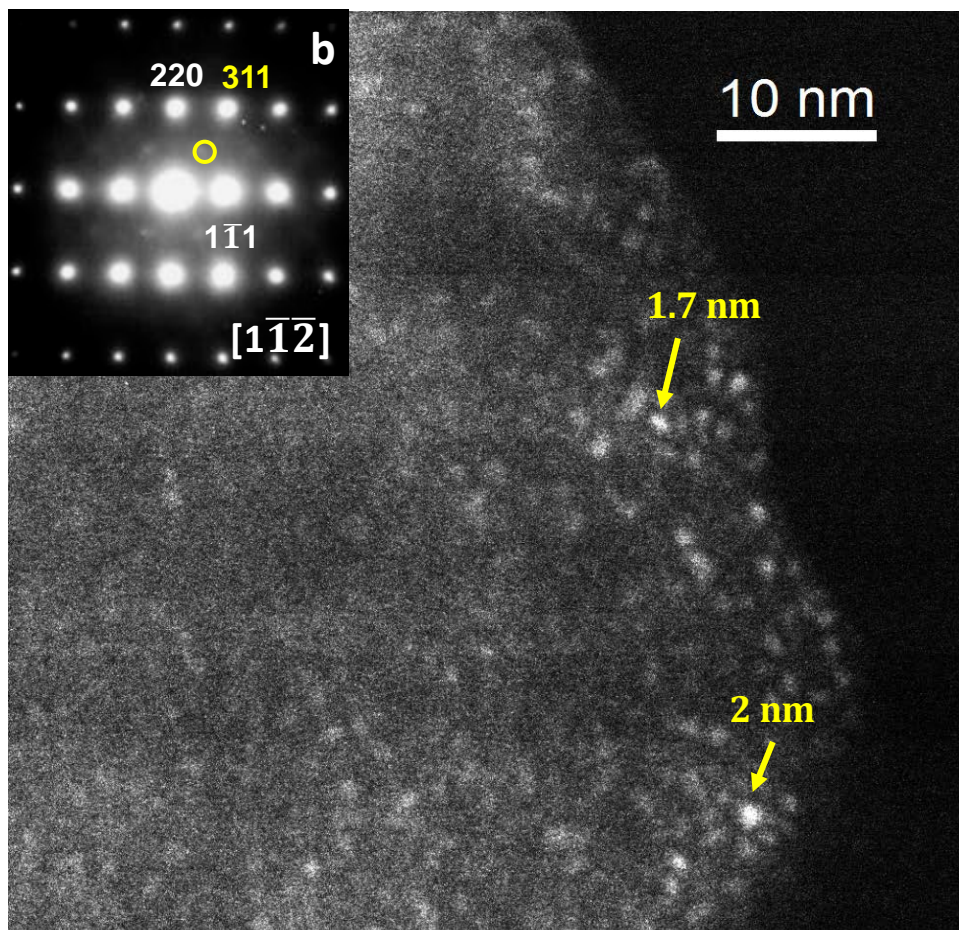


Figura III.1.6.- (a) Imagen de campo oscuro correspondiente a la muestra $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ formada a partir de la reflexión extra que dobla la dirección $[311]^*$; (b) diagrama SAED correspondiente.

Aunque el orden catiónico a corto alcance ha sido estudiado por SAED, no se han encontrado estudios en los que haya evidencias analíticas en el espacio real que confirmen el orden Ca-Mn en estos *nanoclusters*. En este sentido, se recogieron imágenes de STEM-HAADF con resolución atómica mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión con aberración corregida en la lente condensadora. La figura III.1.7.a muestra la imagen HAADF de un cristal representativo del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]$.

Aunque mayoritariamente se observan distancias de 0.27 nm, correspondientes a $d(111)$ de la estructura tipo NaCl, en regiones de aproximadamente 3 nm se puede apreciar una alternancia de contrastes más y menos brillantes de columnas de átomos, a una distancia de 0.54 nm. Las de mayor contraste sugieren la presencia del catión más pesado, Mn ($Z=25$), mientras que las de menor contraste se pueden asociar al elemento menos pesado, Ca ($Z=20$).

La distribución no homogénea de Ca y Mn sugerida por HAADF se confirma, efectivamente, tras la adquisición de los mapas químicos mediante EELS (figura III.1.7.b-f), los cuales fueron recogidos sobre el área marcada por una línea amarilla en la figura III.1.7.a. A partir de los mapas elementales de Mn-L_{2,3} y Ca-L_{2,3} representados en la figura III.1.7.d y e, respectivamente, se identifican, sin ambigüedad, planos ricos en Mn que alternan con planos ricos en Ca, en zonas de entre 2-3 nm de longitud. Estas áreas ordenadas están conectadas a zonas desordenadas en las que no se observa dicha alternancia entre planos ricos en Mn con los ricos en Ca (figura III.1.7.f). Esta caracterización analítica con resolución atómica permite identificar la distribución ordenada a corto alcance (SRO) de las capas Ca-Mn a lo largo de la dirección [111] en estos *nanoclusters* que coexisten con una matriz tipo NaCl en el óxido Ca₂Mn₃O₅. La composición relativa Ca:Mn a lo largo de la dirección [111] ha sido estudiada analizando los bordes EELS de Mn-L_{2,3} y Ca-L_{2,3} en ambas áreas: la matriz tipo NaCl (figura III.1.7.g) –correspondiente a la línea A en la figura III.1.7.f- y el orden a corto alcance en los *nanoclusters* (figura III.1.7.h) -correspondiente a la línea B en la figura III.1.7.f. Como era de esperar, en la zona desordenada (figura III.1.7.g) se obtiene una relación Ca:Mn = 40:60, en buen acuerdo con la composición nominal Ca₂Mn₃O₅. Sin embargo, en los *nanoclusters*, aunque la relación media en Ca:Mn se mantiene en 40:60, se identifican desviaciones de esta composición plano atómico a plano atómico. Como se puede observar en la figura III.1.7.h, planos ricos en Mn alternan con planos ricos en Ca, dando lugar a distancias de 0.54 nm entre dos planos consecutivos ricos en Mn.

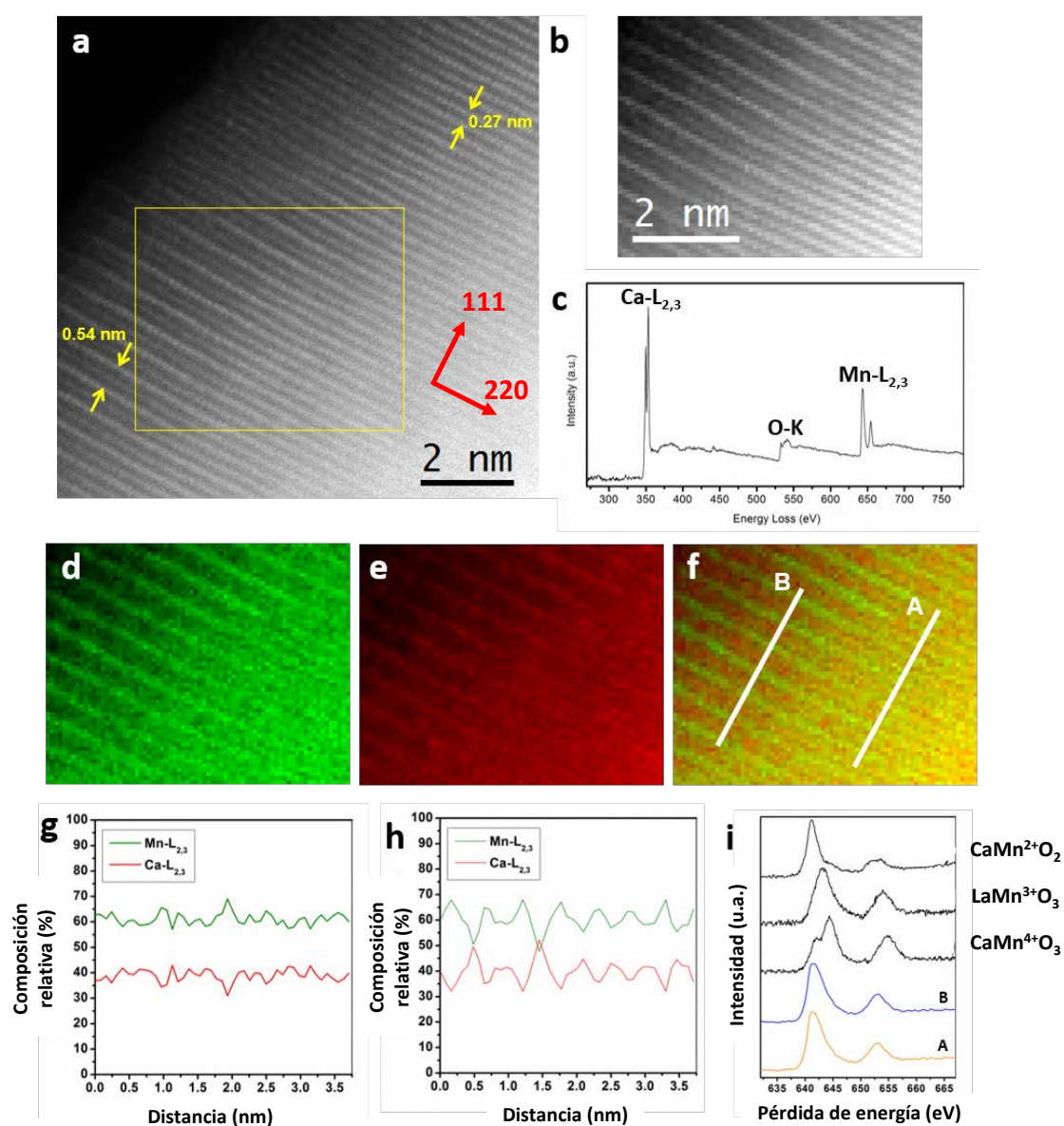


Figura III.1.7.- Información química a nivel atómico de una partícula de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. (a) Imagen HAADF que muestra distintas periodicidades. (b) Señal HAADF del área de interés adquirida simultáneamente con la señal EELS. (c) Espectro EELS obtenido de la zona de interés. Mapas químicos con resolución atómica del (d) $\text{Mn-L}_{2,3}$ y del (e) $\text{Ca-L}_{2,3}$. (f) Mapa composicional experimental (Ca en rojo y Mn en verde). Composiciones relativas de Ca:Mn (%) obtenidas de la señal EELS correspondientes a (g) matriz NaCl (línea A en figura f) y (h) *nanocluster* ordenado (línea B en figura f). (i) Espectros EELS de referencia para los distintos estados de oxidación del Mn: Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} , matriz desordenada tipo NaCl (línea A) y *nanocluster* ordenado (línea B).

Cabe destacar que a partir de la gráfica de composición relativa en % del Ca y Mn (figura III.1.7.g-h) no se puede extraer más información sobre la composición química de los *nanoclusters*. Este hecho puede tener varios orígenes: la probable interdifusión química del Ca en planos ricos en Mn o del Mn en planos ricos en Ca, la posible desfocalización del haz de electrones producido por una columna adyacente durante la adquisición [53] o, también, la presencia de áreas NaCl desordenadas debajo del área analizada. Sin embargo, los datos obtenidos permiten descartar una relación Ca:Mn catiónica 50:50, característica de capas de octaedros MO_6 exclusivamente formadas por Ca o por Mn.

Con el fin de descartar si el orden a corto alcance se debe a un cambio en el estado de oxidación del manganeso, se recogieron espectros EELS de alta resolución para el Mn-L_{2,3} (figura III.1.7.i). En esta figura se representa el espectro característico de la matriz desordenada tipo NaCl (figura III.1.7.i.A) y de las zonas ordenadas (*nanoclusters*, ver figura III.1.7.i.B), junto con el espectro correspondiente a muestras patrón de Mn^{4+} (CaMnO_3), Mn^{3+} (LaMnO_3) y Mn^{2+} (CaMnO_2). La clara coincidencia de las zonas analizadas con el patrón de Mn^{2+} permite asegurar la presencia de Mn^{2+} como único estado de oxidación del Mn.

Además, es importante resaltar que la distancia entre capas ricas en manganeso (asociadas a los contrastes más brillantes), 0.54 nm, es ligeramente superior a las encontradas en el óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (0.52 nm). Esto puede ser debido al mayor tamaño del radio del Mn^{2+} comparado con el del Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}^{4+}} = 67 \text{ pm}$ y $r_{\text{Mn}^{2+}} = 97 \text{ pm}$) [52].

El orden Ca-Mn a lo largo de la dirección [111] da lugar a una superestructura del tipo NaCl en los *nanoclusters* observados. Esta superestructura puede ser entendida como una estructura relacionada con la estructura delafosita (ABO_2) [54] e isoestructural con $\text{O1-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ [55], en la que capas formadas por octaedros MnO_6 que comparten vértices alternan con capas ricas en octaedros de Ca que ocupan el espacio interlamina. Teniendo en cuenta la estequiometría $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, es decir, una relación catiónica Ca:Mn = 0.4:0.6, la composición de estas capas en la estructura delafosita sería $\text{MnO}/(\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{O}$, originando la composición $(\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnO}_2$ en el *nanocluster*.

Con el fin de obtener más detalles de los parámetros estructurales de la celda con estructura O1-ABO₂ presente en los *nanoclusters*, se ha realizado la transformada de Fourier (TF) de la imagen recogida en modo STEM-HAADF (figura III.1.8).

Las distancias observadas de 0.54 nm y 0.14 nm pueden asociarse a las distancias entre planos d_{001} y d_{020} , respectivamente, de la celda monoclinica del tipo estructural O1-ABO₂. Por tanto, la transformada de Fourier mostrada en el inset de la figura III.1.8.a puede corresponder a la proyección [100] de la celda monoclinica. La representación esquemática de la estructura proyectada a lo largo de la dirección [100] (insertada en la figura III.1.8.a) se ajusta bastante bien con la imagen HAADF. Aunque esta proyección no suministra información sobre el ángulo β característico de la celda monoclinica podemos proponer los siguientes parámetros: $a \approx 0.48$, $b \approx 0.28$, $c \approx 0.58$ nm y $\beta = 111^\circ$, de acuerdo con la celda del óxido O1-ABO₂, representada en la figura III.1.8.b.

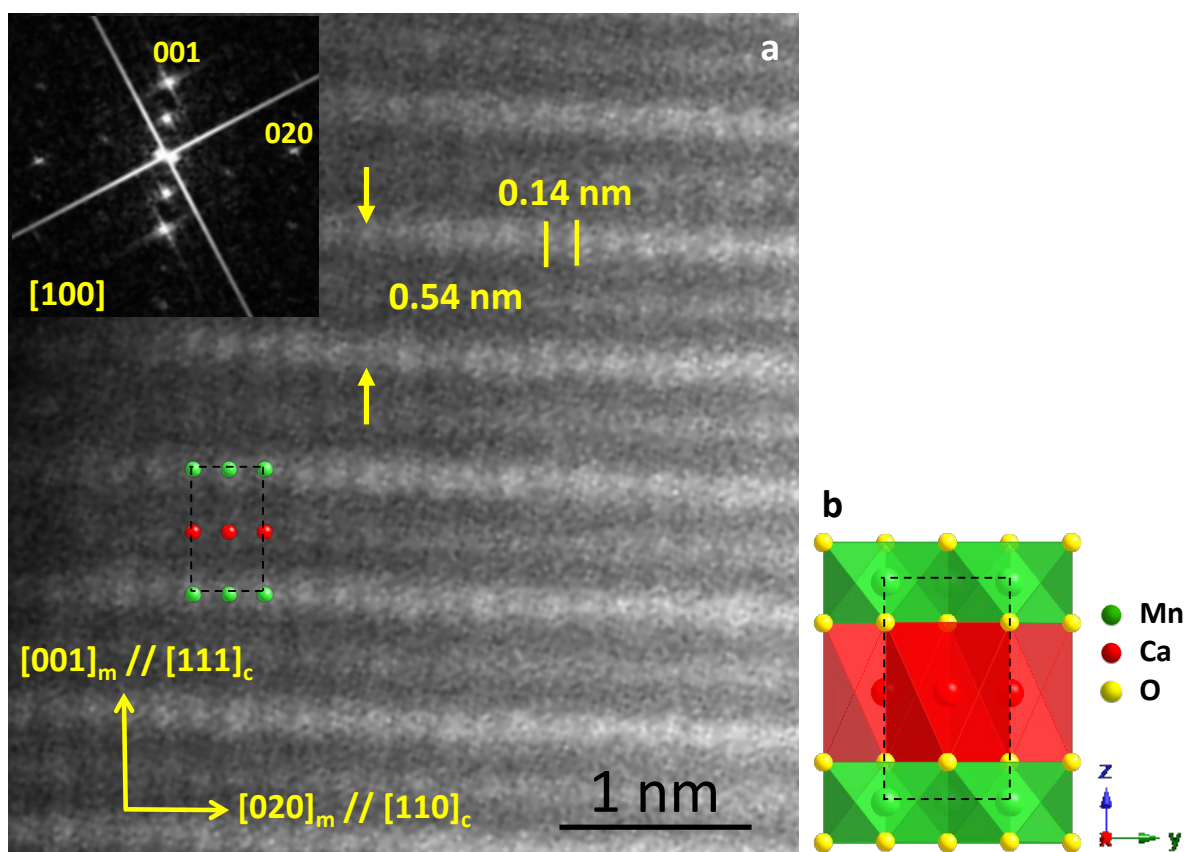


Figura III.1.8.- (a) Imagen STEM-HAADF con resolución atómica del *nanocluster* correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Se observan distancias entre capas de 0.54 nm y distancias entre columnas de átomos de 0.14 nm. En el *inset* se presenta la transformada de Fourier correspondiente indexada de acuerdo con la celda monoclinica propuesta. (b) Representación esquemática de la estructura correspondiente al tipo estructural O1-ABO₂.

La distribución en capas Ca-Mn en los *nanoclusters* de composición $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_2$ podría evidenciar una relación con el orden de las capas Ca-Mn de la fase de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Este hecho podría sugerir un proceso de reducción topotáctico en pequeñas áreas del cristal, en las que la distribución en capas Ca-Mn podría ser mantenida desde el material de partida. Sin embargo, la composición de los *nanoclusters*, $(\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnO}_2$, implica necesariamente la difusión de átomos de Mn a capas de Ca durante el proceso de reducción. Este fenómeno de difusión implica la ruptura de enlaces Mn-O y, por tanto, puede descartarse que se trate de un proceso topotáctico. Además, hay que

recordar que este orden catiónico a corto alcance también ha sido observado en otros óxidos de calcio y manganeso, con estructura tipo NaCl, pertenecientes al sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, independientemente del método de síntesis. De acuerdo con esto, el orden catiónico a corto alcance podría ser inherente al sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ más que estar determinado por un proceso de reducción topotático.

El tamaño del *nanocluster* es similar al encontrado en el óxido CaMnO_2 ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$) [11], pero el óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ($\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$) presenta una menor densidad de dichos dominios. La diferente relación Ca:Mn parece influir en la densidad de *nanoclusters* ya que la probabilidad de encontrar orden Ca:Mn=1:1 tiene que ser mayor para una composición Ca:Mn=50:50.

Efectivamente, la imagen de campo oscuro del óxido CaMnO_2 (figura III.1.9.a) muestra que el área ordenada, reflejada en la concentración de puntos brillantes, representa un 38% mientras que en $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ (figura III.1.9.b) es un 21%. Para confirmar esta tendencia, se ha preparado el óxido CaMn_7O_8 , con estructura tipo NaCl, por reducción controlada de $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ [12]. Este óxido muestra la menor relación Ca:Mn hasta ahora descrita en la bibliografía. El diagrama de difracción de electrones a lo largo de la dirección $[1\bar{1}\bar{2}]$ (figura III.1.9.d), muestra de nuevo las reflexiones difusas que doblan la dirección (311) y equivalentes. Como cabe esperar, la fracción de área ordenada en este óxido, más rico en Mn, es mucho menor (solo representa el 8% del total, ver figura III.1.9.c) que las observadas en los óxidos con relación Ca:Mn=1:1 y Ca:Mn=2:3. Por tanto, la diferente concentración Ca:Mn de los óxidos tipo NaCl se ve reflejada en el área ordenada de los cristales como puede observarse en sus correspondientes imágenes de campo oscuro.

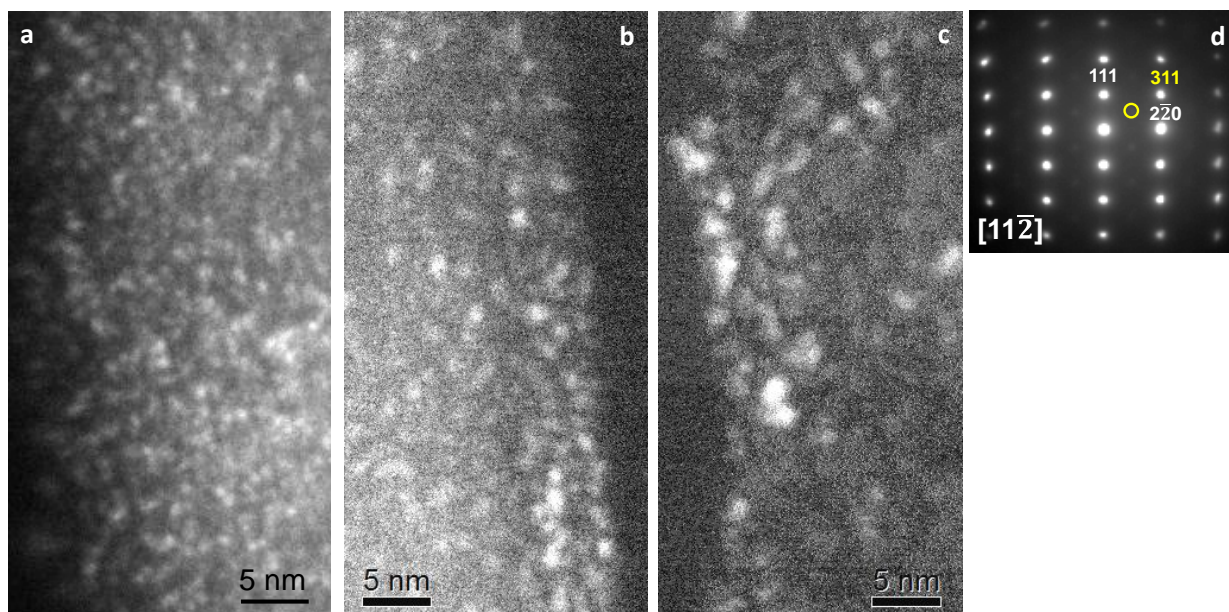


Figura III.1.9.- Imágenes de campo oscuro generada a partir de la reflexión difusa que dobla la dirección $[311]$ correspondientes a los óxidos de estructura tipo NaCl: (a) CaMnO_2 , (b) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ y (c) CaMn_7O_8 . (d) Diagrama SAED a lo largo del eje $[1\bar{1}\bar{2}]$ del óxido CaMn_7O_8 .

III.2.- Proceso de Reducción Parcial. Estabilización de una nueva fase: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_{6.5}$

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de reducción de la perovskita CaMnO_3 da lugar a varias fases reducidas en las que el Mn presenta distintos estados de oxidación (desde Mn^{4+} a Mn^{2+}), de forma que, bajo una atmósfera adecuada, se reduce topotácticamente al correspondiente óxido de estructura tipo NaCl, CaMnO_2 [11, 10]. De la misma manera, el óxido final de la reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es una única fase tipo NaCl de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. La reducción de CaMnO_3 conduce a una fase intermedia, $\text{CaMn}^{3+}\text{O}_{2.5}$ [5, 56] donde la acomodación de la deficiencia aniónica tiene lugar por medio de la formación de vacantes oxígeno. Estas, para la composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, se ordenan a lo largo de determinadas direcciones de la perovskita mientras que la subred catiónica del precursor se mantiene, con todo el Mn^{3+} en coordinación piramidal de base cuadrada. En el caso del $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, el termograma de la figura III.2.1. no muestra ningún *plateau* ni punto de inflexión en la curva de reducción que sugiera la estabilización de algún óxido intermedio. Por esta razón, se ha hecho un esfuerzo considerable para encontrar las condiciones experimentales adecuadas con el fin de estabilizar una fase con Mn^{3+} en el sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-8}$, cuya composición nominal sería $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.

Para ello, el óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se reduce calentando en el horno de la electrobalanza a 465 °C, con una rampa de calentamiento de 1.5 °C /min, en atmósfera reductora de 0.1 bar H_2 /0.4 bar He. La figura III.2.1 muestra la curva termogravimétrica de este proceso. Una pérdida de masa de un 6.4% del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de partida estabilizará la fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$. Esta composición en oxígeno da lugar a la estabilización del Mn como Mn^{3+} . De acuerdo con las condiciones de reducción establecidas y siguiendo la evolución del termograma (figura III.2.1), se retira la atmósfera reductora al alcanzar la pérdida de peso deseada cambiando rápidamente a una atmosfera inerte (0.5 bar He) inerte para evitar así que siga reduciéndose. Esta atmosfera se mantiene durante el enfriamiento y, finalmente, se recupera el sólido de la balanza.

Antes de analizar la composición y estructura de esta muestra, es importante resaltar que el proceso de reoxidación de este óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ conlleva, de nuevo, a la fase totalmente oxidada de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (que llamaremos O65- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, para hacer referencia a la reoxidación solo a partir del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y diferenciarlo del O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, obtenido desde $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$), cuyo diagrama de difracción de rayos X es idéntico al de la fase de partida (ver figura III.2.2). Este hecho sugiere que el proceso de reducción-oxidación es un proceso reversible.

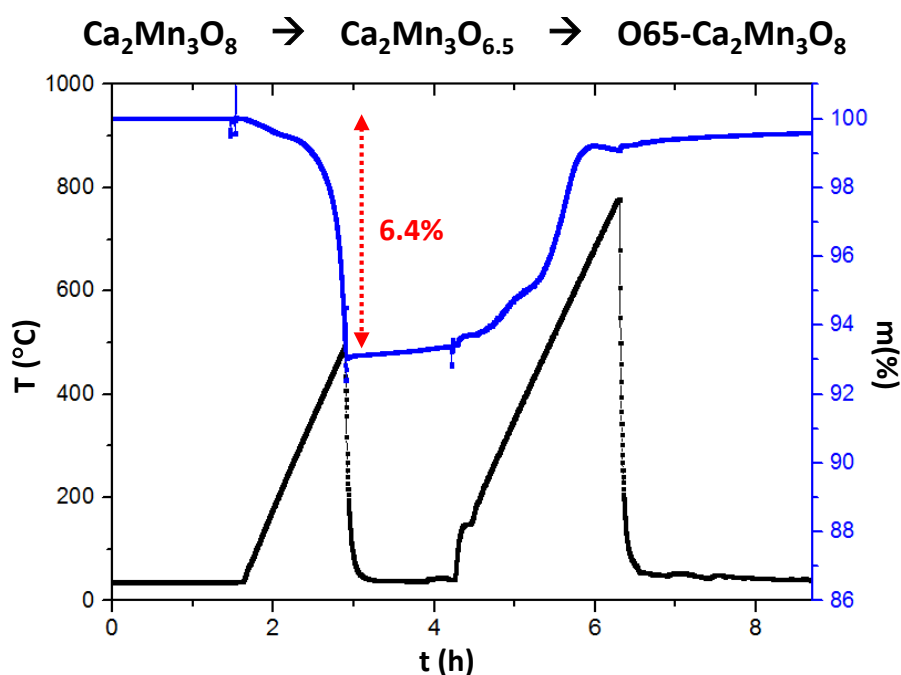


Figura III.2.1.- Análisis termogravimétrico que muestra la curva de reducción y posterior reoxidación: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{O65-}\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

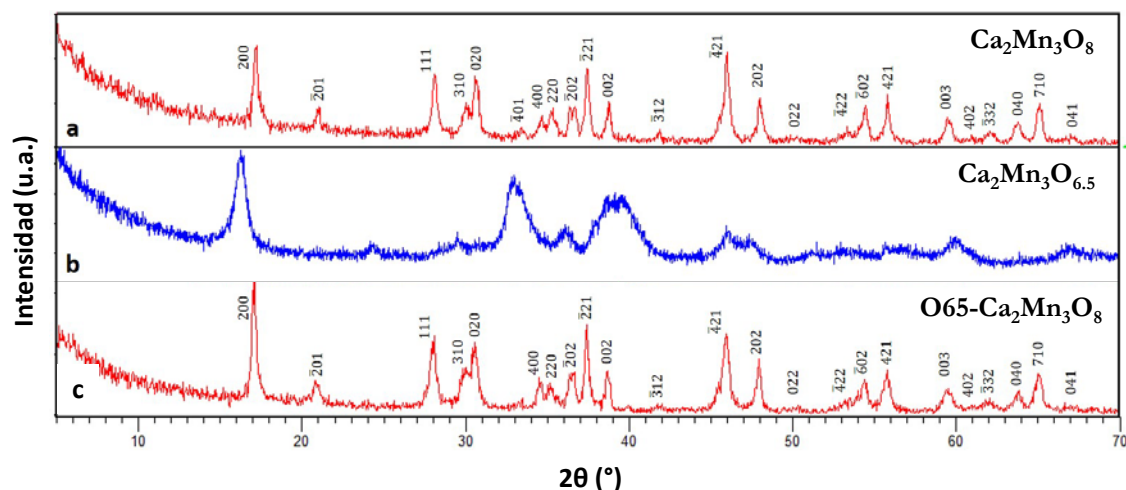


Figura III.2.2.- Diagramas de difracción de rayos X de (a) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, (b) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y (c) $\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

El diagrama de difracción de rayos X de la fase reducida, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, se muestra en la figura III.2.2.b. Como puede observarse, presenta un diagrama de difracción claramente diferente del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, lo que sugiere la estabilización de una nueva fase. Los máximos de difracción anchos podrían atribuirse a un tamaño de partícula pequeño, como se comentará a continuación.

La caracterización morfológica muestra que, de nuevo, la morfología esférica del óxido de partida se mantiene. En este caso, el diámetro de las esferas es 2.5-3 μm y el tamaño de partícula oscila entre 60-100 nm (figura III.2.3.a). La composición catiónica, analizada de nuevo por EDS, permite confirmar que la relación catiónica no se ha modificado con respecto al óxido de partida. Por tanto, la relación Ca:Mn está en buen acuerdo con la composición nominal, 2:3.

Con el fin de obtener información estructural de este óxido, se realizó un estudio por TEM, SAED y HREM. La figura III.2.3.b muestra la imagen TEM de una partícula. Puede observarse que su tamaño es, aproximadamente, 60 nm en buen acuerdo con la información obtenida por SEM. Además, en la imagen TEM se observan distintos dominios cristalográficos con distintas orientaciones que podrían justificar la anchura de los máximos observados en el diagrama de difracción de rayos X ilustrado en la

figura III.2.2.b. En estas zonas cristalinas se observan distancias cristalográficas de 0.54 nm entre los planos que contienen las columnas de contrastes brillantes.

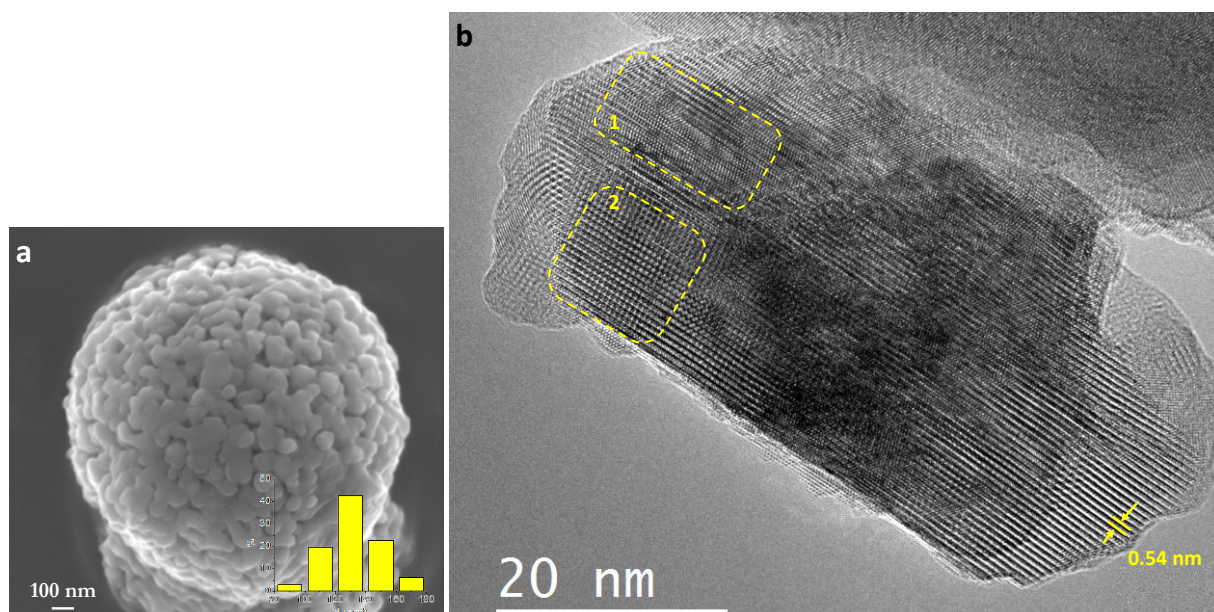


Figura III.2.3.- (a) Imagen SEM con su correspondiente distribución del tamaño de partícula e (b) imagen TEM representativa de una partícula del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ en la que se muestran dos dominios cristalográficos distintos (1 y 2).

Con objeto de obtener una información estructural más completa y, en particular, con el fin de conocer si el orden Ca-Mn, correspondiente a la estructura del óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, se mantiene, se ha realizado un estudio más detallado por microscopía electrónica de transmisión (STEM-HAADF) con resolución atómica. La imagen HAADF muestra un área representativa de la partícula de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ comentada anteriormente (figura III.2.4.a). En esta imagen se puede diferenciar claramente la presencia de dos dominios estructurales, llamados **A** y **B**. Es importante destacar que los dominios tipo **A** se encuentran en mayor proporción en las partículas (aproximadamente un 90%), aunque el dominio minoritario **B** (aproximadamente un 10%) se identifica en todos los casos. Con el fin de obtener una fase única, se intentaron controlar las condiciones térmicas y cinéticas de obtención de esta fase en la balanza Cahn. Desafortunadamente, la fase minoritaria siempre aparece como un intercrecimiento en los cristales.

En ambos dominios, la alternancia de contraste observada en el cristal, permite identificar el orden Ca-Mn-Ca-Mn, dando lugar a distancias de 0.54 nm entre las capas

con mayor contraste (asociadas a capas de Mn). Sin embargo, se observan diferencias en cuanto a la posición de las columnas de Mn y Ca con respecto al material de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. De hecho, en el dominio **A** (figura III.2.4.b), se puede observar un contraste homogéneo a lo largo de las capas Mn así como una distribución regular de las columnas atómicas de Ca (paralelas a las de Mn) dando lugar a distancias de 0.27 nm entre columnas de Ca, lo cual rompe la distribución “*dumbell*” característica observada en $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. En el dominio **B** (figura III.2.4.c), el contraste más brillante, correspondiente a cationes Mn, muestra una intensidad homogénea y un ligero desplazamiento en zig-zag. Además, el contraste observado en las columnas atómicas de Ca, sugiere una distribución más parecida a la encontrada en $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ con *dumbells* de Ca separados 0.33 y 0.175 nm.

Las figura III.2.4.d y e muestran las TF obtenidas en ambos dominios, **A** y **B**, mostrados anteriormente, respectivamente. Todos los máximos se pueden indexar de acuerdo con una celda unidad monoclinica de G.E. C2/m . Las distancias cristalográficas corresponden a d_{101} y d_{001} para el dominio **A** y d_{200} y d_{001} para el dominio **B**. Los ángulos monoclinicos obtenidos son de 103° para el dominio mayoritario **A** y 99° para el minoritario **B**.

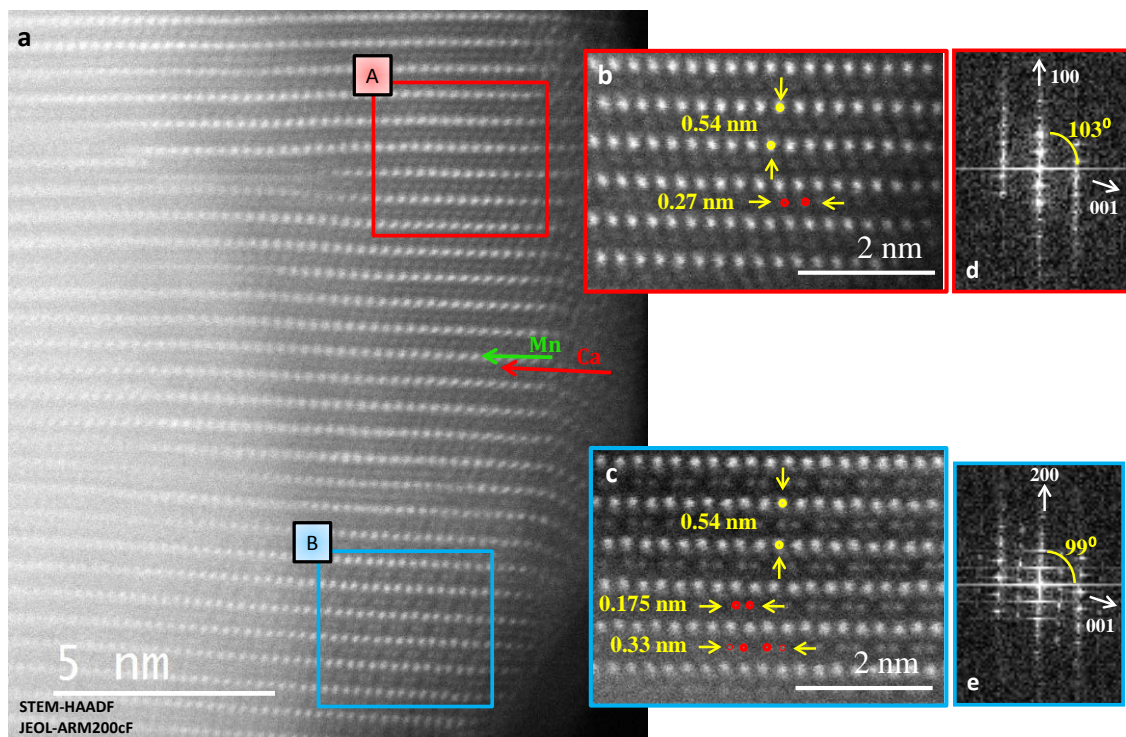


Figura III.2.4.- (a) Imagen STEM-HAADF de una nanopartícula de $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_3\text{O}_{6.5}$ a lo largo de la dirección $[010]$ en la que vemos dos dominios estructurales, llamados **A** y **B**.

Imágenes ampliadas STEM-HAADF correspondiente al dominio (b) **A** y (c) **B**.

Transformadas de Fourier de los dominios (d) **A** y (e) **B**.

El análisis realizado por XEDS revela que no se encuentran diferencias en cuanto a la relación catiónica entre estos dominios estructurales, encontrándose siempre buen acuerdo con la composición nominal $\text{Ca}:\text{Mn} = 2:3$. Además, el espectro EELS de alta resolución adquirido en ambos dominios pone de manifiesto la estabilización de Mn^{3+} (figura III.2.5).

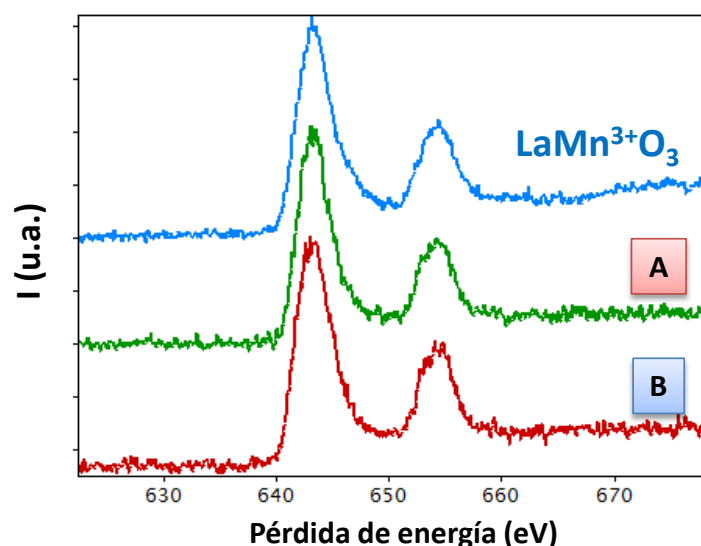


Figura III.2.5.- Espectros EELS obtenidos en los distintos dominios, A y B, junto con el patrón de Mn^{3+} correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.

Como se ha comentado, en la imagen HAADF (figura III.2.4.a), en la que se identifican ambos dominios estructurales, se observan diferencias en cuanto a la localización de las columnas de manganeso y calcio. Un análisis riguroso de la distribución de contraste en el dominio mayoritario *A* sugiere la estabilización de un nuevo óxido laminar con orden Ca-Mn. La estructura de este dominio se puede describir considerando la estructura monoclinica del material de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, aunque se observan tres diferencias claras: (i) la distancia entre las capas Mn-Mn es 0.54 nm, ligeramente mayor que la observada en el $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de partida (0.52 nm), probablemente debido a la presencia de Mn^{3+} (de mayor tamaño que el Mn^{4+} : $r_{\text{Mn}^{3+}}=78$ y $r_{\text{Mn}^{4+}}=72$ pm) [52]; (ii) las columnas atómicas de Ca están alineadas paralelamente a las capas de Mn, a diferencia de la estructura de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y (iii) se observa un contraste homogéneo a lo largo de las capas de Mn, lo que sugiere una distribución aleatoria de las posiciones Mn vacías en comparación con la ubicación ordenada en el óxido de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Con el fin de proponer un modelo estructural para el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}_{6.5}$, el estudio de la información sobre la posición tanto de las columnas de átomos pesados (calcio y manganeso) como de átomos ligeros (oxígeno), se llevó a cabo adquiriendo simultáneamente imágenes STEM-HAADF y ABF con resolución atómica.

Para identificar las posiciones Ca y Mn en el dominio mayoritario **A**, se llevó a cabo el estudio por espectroscopía EELS. Para ello se selecciona un área sobre la imagen HAADF (figura III.2.6.a) y se recoge el correspondiente espectro imagen (figura III.2.6.b). El espectro suma correspondiente (figura III.2.6.c) muestra el perfil típico usado para generar los mapas químicos de Mn y Ca apreciándose la estructura fina de los bordes de absorción (ELNES) del Ca-L_{2,3} y Mn-L_{2,3}. El mapa químico obtenido a lo largo de la dirección [010] permite confirmar la distribución en capas ordenadas Mn-Ca (Mn en verde, Ca en rojo y suma de ambos figura III.2.6.d-f).

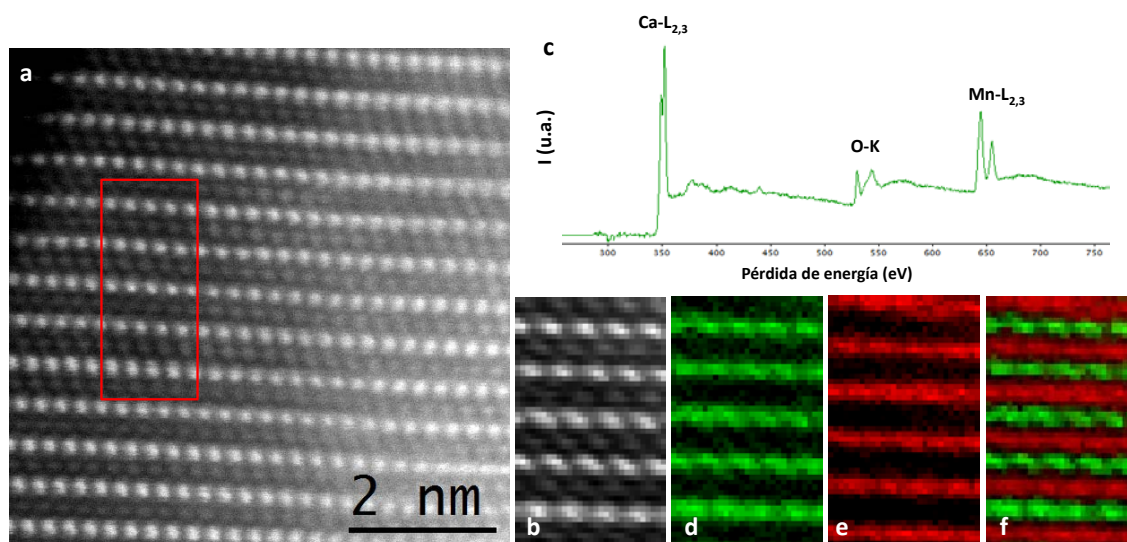


Figura III.2.6. (a) Imagen STEM-HAADF correspondiente al dominio **A** representativo de una partícula de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ a lo largo de la dirección [010]. La zona de interés está marcada en rojo. (b) Señal HAADF adquirida simultáneamente con la señal EELS. (c) Espectro EELS obtenido en esa zona. Mapas químicos con resolución atómica de (d) Mn-L_{2,3}, y (e) Ca-L_{2,3}. (f) Mapa químico en el que se representan, conjuntamente, las columnas atómicas de Ca (rojo) y Mn (verde).

La figura III.2.7 muestra la imagen ABF recogida simultáneamente a la anterior, donde las columnas atómicas de calcio y manganeso se identifican ahora con contraste oscuro (señaladas en la imagen con flechas roja y verde, respectivamente). Esta imagen ABF revela la presencia de unas columnas extra, que no se aprecian en la imagen HAADF, y que se atribuyen claramente a las columnas de oxígenos (marcados en la imagen con puntos amarillos), donde se pone de manifiesto la secuencia ...Ca-O-Mn-O-Ca... a lo largo de la estructura. Esta información permite determinar la secuencia de empaquetamiento que corresponde a ...AABB... diferente a la del óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (...AABBCC...).

Además, se puede localizar cada catión en su correspondiente poliedro de coordinación, de manera que los cationes Mn^{3+} se encuentran coordinados a 6 átomos de oxígeno formando octaedros, mientras que los cationes Ca^{2+} se coordinan también a 6 átomos de oxígeno, pero, en este caso, formando prismas trigonales como en el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

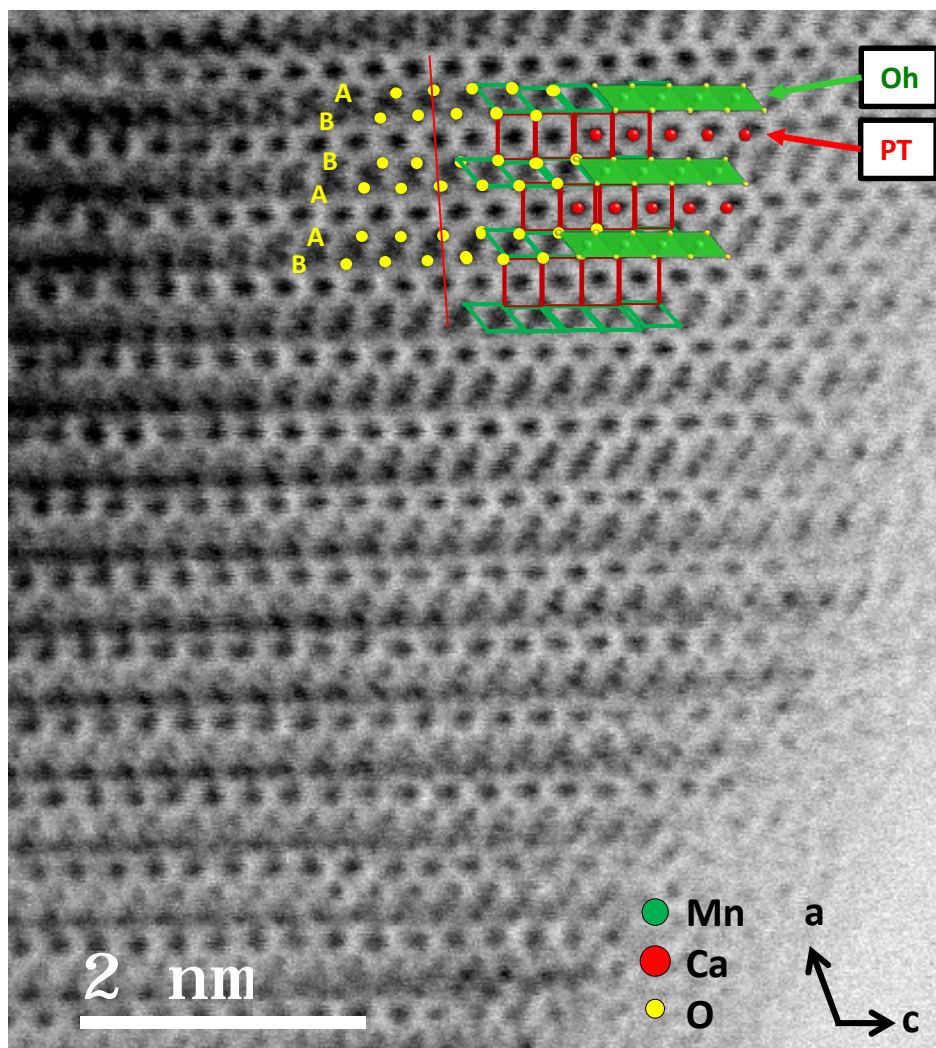
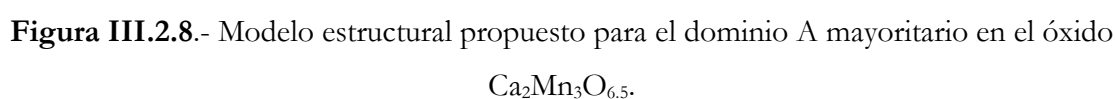


Figura III.2.7.- Imagen ABF del dominio A mayoritario en el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.

El conjunto de estos resultados permite concluir que el dominio mayoritario cristaliza con estructura tipo delafosita P1-ABO_2 (G.E. C2/m), isoestructural a la fase $\text{Na}_{0.51}\text{CoO}_2$ [55]. En esta estructura, los cationes Mn ocupan los sitios octaédricos, mientras que el Ca se encuentra en prismas trigonales entre láminas de octaedros de Mn (figura III.2.8). Teniendo en cuenta que la relación Ca:Mn se mantiene con respecto a la fase oxidada $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y que la subred aniónica de la fase reducida está completa, la fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ puede formularse como $\text{P1-Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$, donde el Ca ocupa el 30.75% de la posición $4i$ ($\sim 3/4, 0, \sim 1/2$) y el Mn ocupa el 92.3% de la posición $2a$ del grupo espacial C2/m .



El perfil de Le Bail del diagrama de difracción de rayos X, mostrado en la figura III.2.9, se ajusta perfectamente con las dos estructuras propuestas para los dos dominios observados en el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, como son, para la fase mayoritaria (dominio **A**), una estructura tipo P1- ABO_2 (grupo espacial C2/m y parámetros de celda $a=0.57$ nm, $b=0.281$ nm, $c=0.577$ nm y $\beta=103^\circ$) y para el dominio minoritario **B**, $\text{Ca}_{2.44}\text{Mn}_{3.70}\text{O}_8$ (grupo espacial C2/m y parámetros de celda $a=1.12$ nm, $b=0.538$ nm, $c=0.507$ nm y $\beta=99^\circ$).

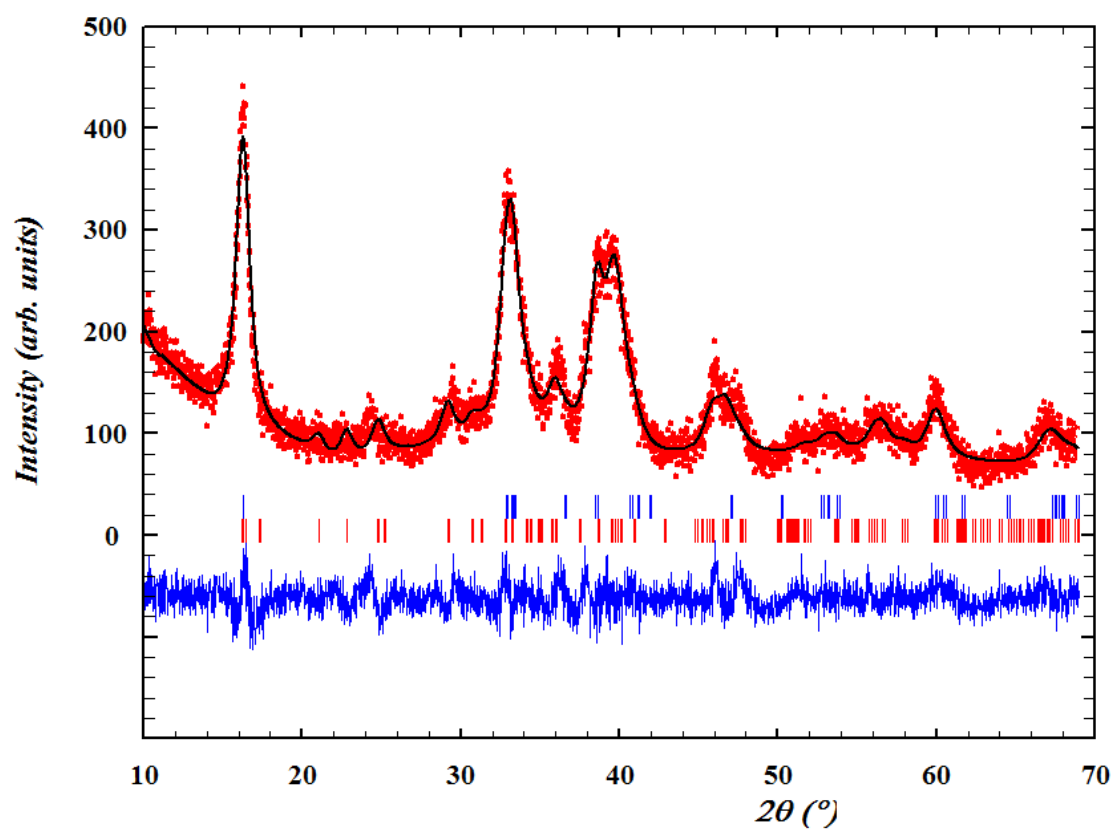
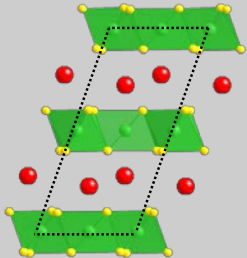
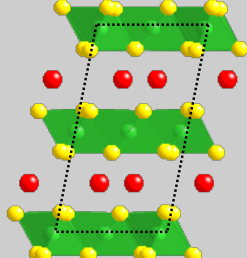
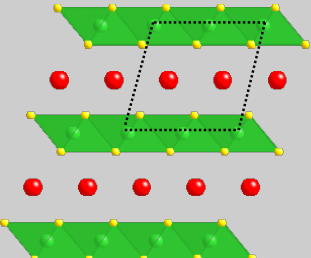


Figura III.2.9.- Perfil de Le Bail del diagrama de difracción de rayos X con el ajuste para ambas estructuras encontradas en el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}^{3+}_3\text{O}_{6.5}$: dominio mayoritario **A** (rojo) y dominio minoritario **B** (azul).

A modo de resumen, en la tabla III.2.1 en la que se recogen las principales características estructurales encontradas, en los dominios presentes en el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ con la estructura del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

Tabla III.2.1: Representación esquemática de los modelos estructurales estudiados en el dominio *A* ($\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$), dominio *B* ($\text{Ca}_{2.44}\text{Mn}_{3.70}\text{O}_8$) y del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ Dominio <i>B</i> $\text{Ca}_{2.44}\text{Mn}_{3.70}\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ Dominio <i>A</i> $\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$
Parámetros de celda: a (nm) b (nm) c (nm) β (°)	1.1026 0.5834 0.49415 109.676	1.12 0.538 0.507 99.0	0.57 0.281 0.577 103.0
Distancia entre capas Mn (nm)	0.52	0.54	0.54
Proyección [010]			

III.3.- Búsqueda de fases intermedias en el margen de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ - $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$

De manera análoga a la estabilización de la fase del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ con todo el Mn como Mn^{3+} , se ha intentado establecer las condiciones termodinámicas para aislar fases con Mn en estado de oxidación III y IV.

En este sentido se han aislado dos muestras, correspondientes a las composiciones $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{3.75+}\text{O}_{7.5}$ y $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{3.33+}\text{O}_{7.0}$ que suponen la pérdida de 2.15 y 4.3% respectivamente de peso del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ mediante la reducción controlada en balanza Cahn, en atmosfera de 0.1 bar H_2 /0.4 bar He. La tabla III.3.1 muestra las condiciones empleadas de temperatura y velocidad de calentamiento.

Tabla III.3.1: Muestras preparadas en el sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$: composiciones y condiciones de reducción.

δ	Composición	T (°C)	v_{Δ} (°C·min ⁻¹)
0.5	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$	230	2
1.0	$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$	360	1.5

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras estabilizadas se presentan en la figura III.3.1.

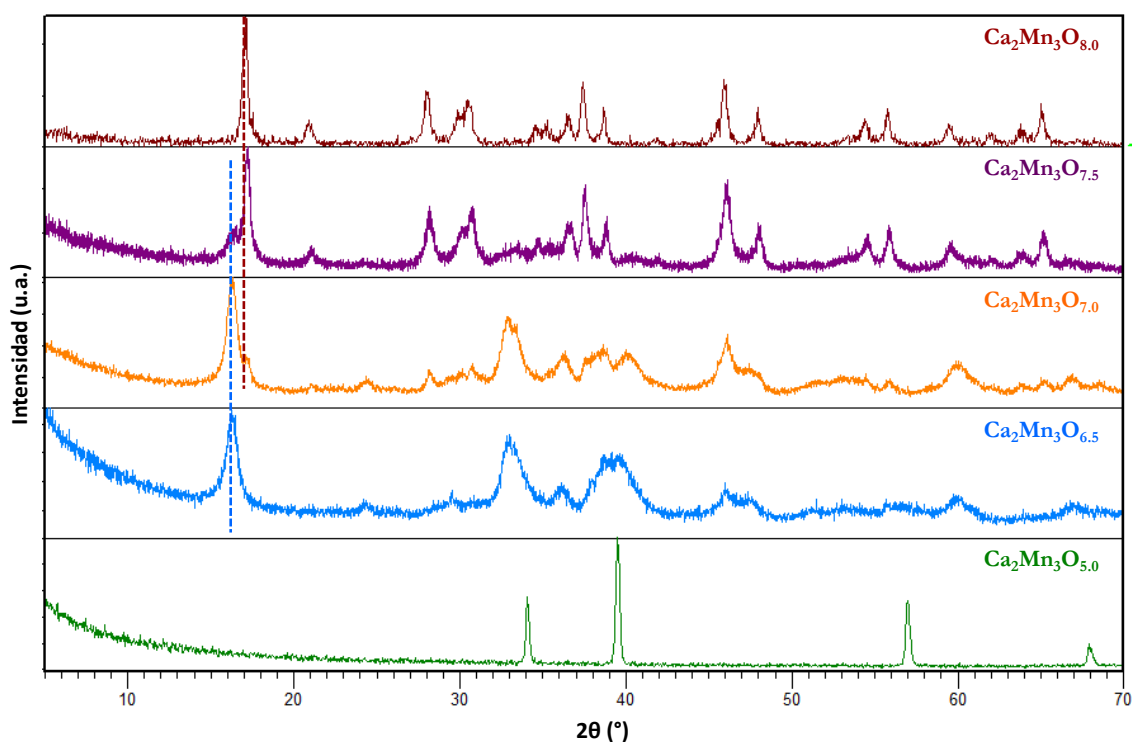


Figura III.3.1.- Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a las fases estabilizadas en el proceso de reducción $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5.0}$.

Como puede observarse, ambas muestras, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ y $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$, presentan máximos de difracción que pueden asignarse a una mezcla de fases entre el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, descartándose, por tanto, la estabilización de nuevas fases con Mn en estado de oxidación 3.75+ para $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ y 3.33+ para $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$.

Discusión de los resultados obtenidos en el proceso de reducción del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

El conjunto de los resultados descritos en el proceso de reducción a partir del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, pone de manifiesto que efectivamente como en el caso de otros sólidos del sistema Ca-Mn-O el producto final de la reducción es un sólido con tipo estructural NaCl y que bajo las condiciones termodinámicas adecuadas se puede estabilizar una fase intermedia de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$. Aunque la microscopía electrónica pone de manifiesto que para esta composición aparecen dos dominios estructurales similares, a partir de ahora para discutir de manera conjunta este proceso de reducción nos referimos al dominio claramente mayoritario, dominio A.

En este proceso de reducción se pueden observar los siguientes aspectos característicos:

- a) Se estabilizan dos óxidos con las siguientes estequiometrías: $\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$) y $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_2$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$) que cristalizan con estructura tipo delafosita P1- ABO_2 y NaCl (con orden Ca-Mn a corta distancia), respectivamente.
- b) En todas estas fases, la relación Ca:Mn se mantiene (2:3) con respecto a la fase de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.
- c) La pérdida de oxígeno del proceso de reducción no se acomoda, como en el caso del CaMnO_3 , por formación de vacantes aniónicas, sino que todas las fases reducidas presentan la subred aniónica completa.

De acuerdo con este último punto, la variación de oxígeno en el proceso de reducción $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, se acomoda de tal manera que el manganeso mantiene la coordinación octaédrica. Este hecho puede entenderse más fácilmente si los óxidos se formulan como ABO_2 -delafosita con deficiencia catiónica. Efectivamente, manteniendo la relación Ca:Mn, el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ puede ser formulado como $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ como $\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$, y el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ como $\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_2$. Por tanto, el proceso de reducción $\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_2$ tiene lugar aumentando la relación catión/oxígeno.

Por tanto, es necesario disponer de un mecanismo que explique la pérdida de oxígeno entre las estructuras tipo delafosita manteniendo la subred aniónica completa.

De hecho, el contenido en oxígeno de la muestra $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$) puede variar convenientemente a través de un mecanismo de largo alcance, que reduce el contenido en oxígeno mediante ensamblaje de bloques de las capas $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4-}$ de la estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ sin que haya variación en la conectividad de los poliedros Mn-oxígeno. Esta operación cristalográfica rompe la geometría tipo *honeycomb* y compacta las capas de Mn. Por esta razón, en este sistema la reducción controlada del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ conduce a otras fases mediante la ruptura de enlaces y, por tanto, no se trata de un proceso topotáctico como ocurre en la reducción de CaMnO_3 a $\text{CaMnO}_{2.5}$. Además, como ya se ha comentado, esta operación genera capas con mayor relación Mn/O con respecto al óxido inicial $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Este mecanismo se detalla a continuación.

La figura III.2.10.a muestra la proyección [001] del material totalmente oxidado, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, mientras que en la figura III.2.10.b se representa la proyección perpendicular a la anterior, [100], en la que se esquematiza solamente una capa de octaedros de manganeso. En ambas figuras se marcan los planos perpendiculares a las láminas de manganeso que contienen las posiciones vacías, típica de la geometría *honeycomb*. Estos planos dividen en bloques las capas de octaedros de Mn. Este mecanismo implica el desplazamiento de $1/2 c + 1/4 b$ de uno de los bloques, con respecto a otro. De hecho, la primera operación de desplazamiento en $(1/2 c)$ a lo largo del plano marcado en la figura III.2.10.b lleva consigo la ruptura de dos octaedros que comparten arista, como se observa en la figura III.2.10.c; la segunda operación de $(+1/4 b)$ conecta los octaedros de la misma manera, compartiendo aristas (figura III.2.10.d). Se observa, por tanto, que este último movimiento libera oxígeno aumentando así la relación Mn/O en la capa.

En otras palabras, cuando un octaedro vacío se ocupa por manganeso después de esta operación, dos átomos de oxígeno del material $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se liberan como O_2 . Estos átomos de oxígeno son los que definen una arista común como se ve en la ampliación de la figura III.2.10.c. Por tanto, si este mecanismo de desplazamiento se realiza para ocupar 1.5 octaedros de los 2 Oh vacíos de la celda unidad de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

($\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$), se estabiliza la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ ($\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$). Podemos considerar que esta fase tiene la subred aniónica completa en base a una estructura tipo P1- ABO_2 delafosita.

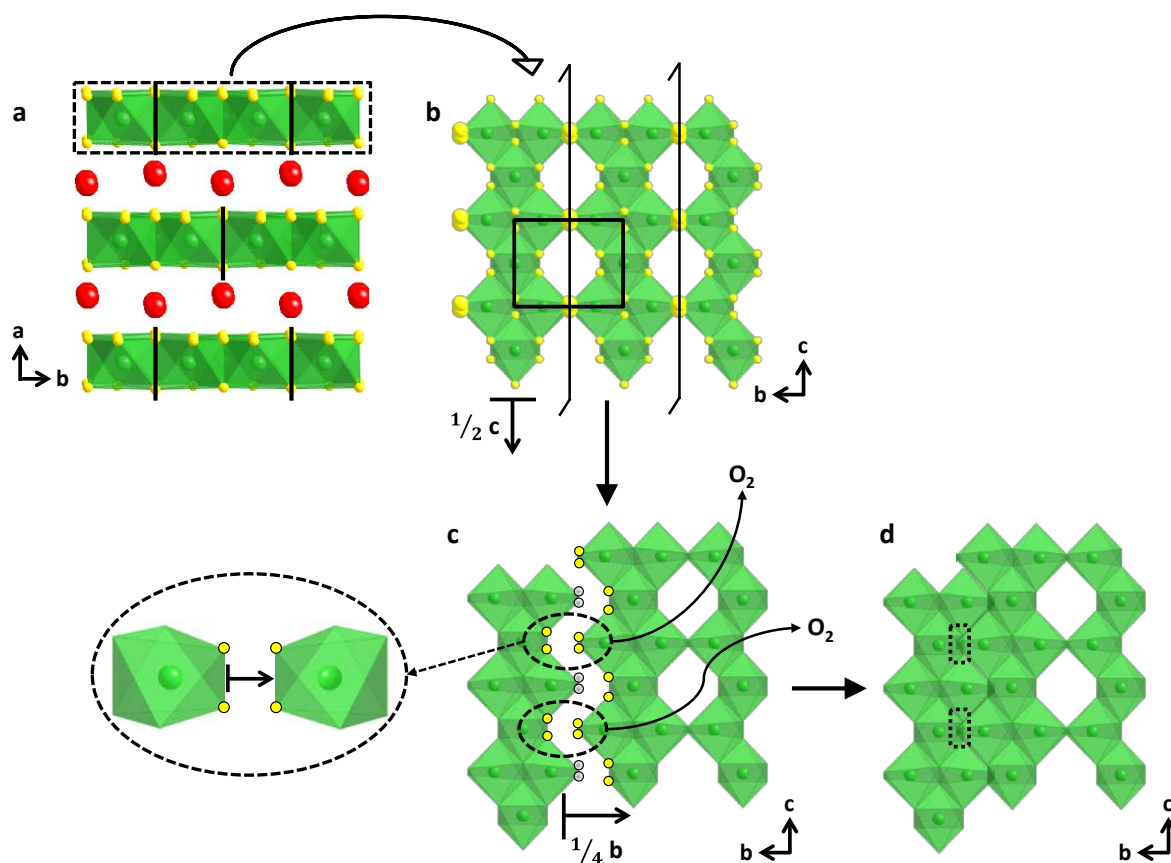


Figura III.2.10.- Representación esquemática del proceso de reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.

Por el contrario, si este desplazamiento se realiza de tal forma que se ocupan todos los octaedros vacíos de la celda $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, se liberará más oxígeno, 2O_2 , dando lugar a una fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_6$. Esta debería estar constituida por capas de octaedros de manganeso que comparten aristas, lo que daría lugar a un estado de oxidación medio del manganeso de 2.67. De nuevo, esta fase podría describirse como una estructura tipo delafosita con capas de octaedros de manganeso compartiendo

aristas y separadas por capas de calcio con vacantes catiónicas, de acuerdo con la composición $\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_2$.

Todos los esfuerzos realizados con el fin de estabilizar esta fase, manteniendo un control riguroso de las condiciones de reducción, cinéticas y termodinámicas, desde el material de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, no han permitido estabilizar una fase de composición $\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_2$ ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_6$). El correspondiente diagrama de difracción de rayos X se muestra en la figura III.2.11.b. Los máximos de difracción de rayos X son anchos y corresponden a una mezcla de la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y la fase totalmente reducida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, con estructura tipo NaCl. Esto indica que al empezar a reducirse el Mn^{3+} a Mn^{2+} empieza a estabilizarse una fase tipo NaCl que impide la obtención de la fase hipotética de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_6$ y con Mn en estado de oxidación medio 2.67.

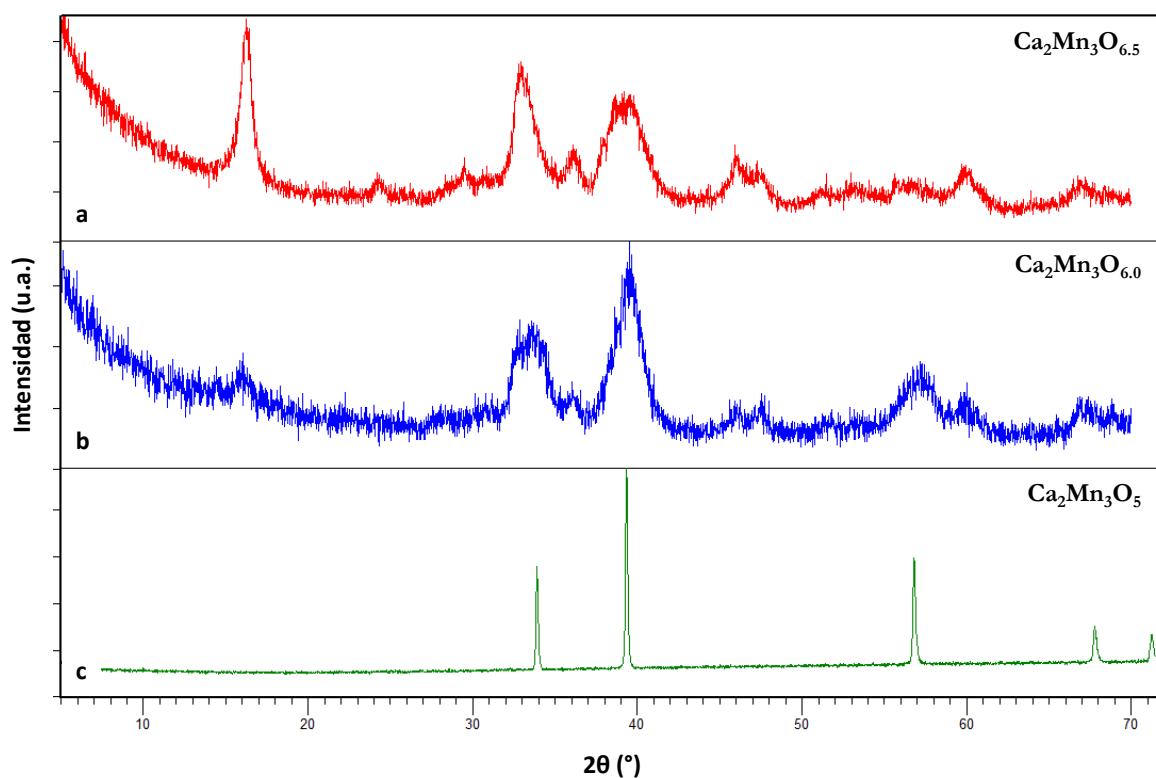


Figura III.2.11.- Diagramas de difracción de rayos X del proceso de reducción $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.0} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5.0}$.

El conjunto de estos resultados indican que no se han podido estabilizar fases intermedias entre las composiciones $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Por tanto el máximo grado de ocupación por capa de Mn correspondería a una composición nominal $\text{Ca}_{0.66}\text{MnO}_2$. A partir de esta composición, solo se puede continuar el proceso de reducción si se realiza el mismo desplazamiento de los bloques marcados en $1/2 c + 1/4 b$ (figura III.2.12). La liberación de oxígeno viene acompañada de la difusión de Mn a las capas de Ca, dando lugar al producto final del proceso de reducción de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ($(\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnO}_2$) y estructura ordenada tipo NaCl.

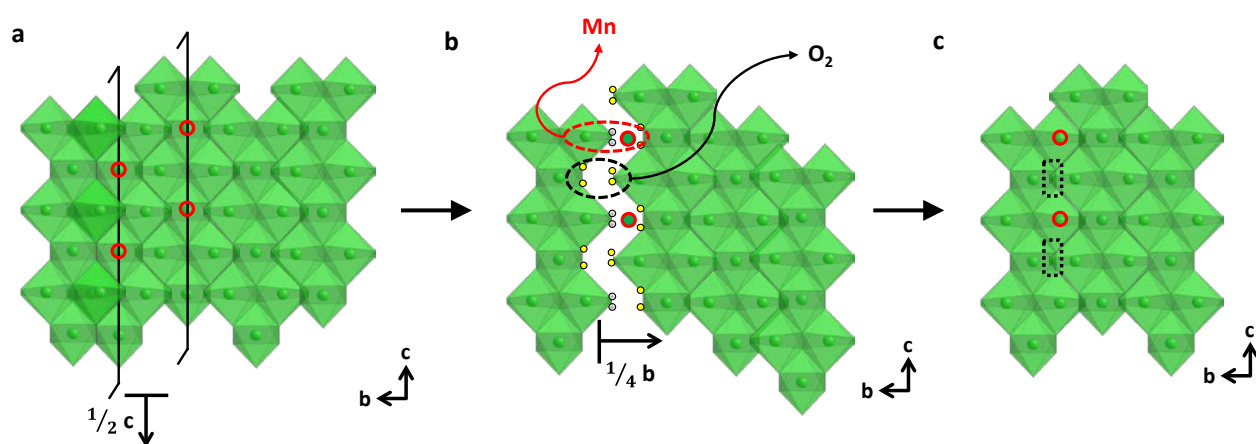
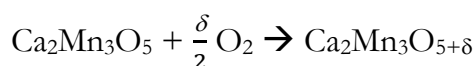


Figura III.2.12.- Representación esquemática del proceso de reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_6 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$.

III.4.- Proceso de Re-Oxidación: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5+\delta}$

La muestra de partida para la obtención de las fases re-oxidadas es el óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$, de acuerdo con la reacción:



Este proceso de re-oxidación se ha llevado a cabo en una balanza Cahn en una atmósfera de 0.5 bar de O_2 . Las muestras preparadas ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5+\delta}$) así como sus condiciones de estabilización se recogen en la tabla III.4.1.

Tabla III.4.1: Muestras preparadas en el sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5+\delta}$: composiciones y condiciones de oxidación.

δ	% Ganancia de peso	Composición	T (°C)	v_Δ (°C·min ⁻¹)
1.5	7.38	O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	400	3
2.0	9.84	O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$	500	3
2.5	12.31	O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$	630	6
3.0	14.77	O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	700	6

La figura III.4.1 muestra la curva de variación de peso con la temperatura de este proceso de re-oxidación. En la curva se han marcado los puntos que suponen la estabilización de las diferentes composiciones en función de la ganancia de peso (ver tabla III.4.1) con respecto al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Además, como ya se indicó, cuando se alcanza una temperatura próxima a 600 °C, la curva muestra una meseta que podría indicar la estabilización de una nueva fase estable cuya composición nominal es $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$.

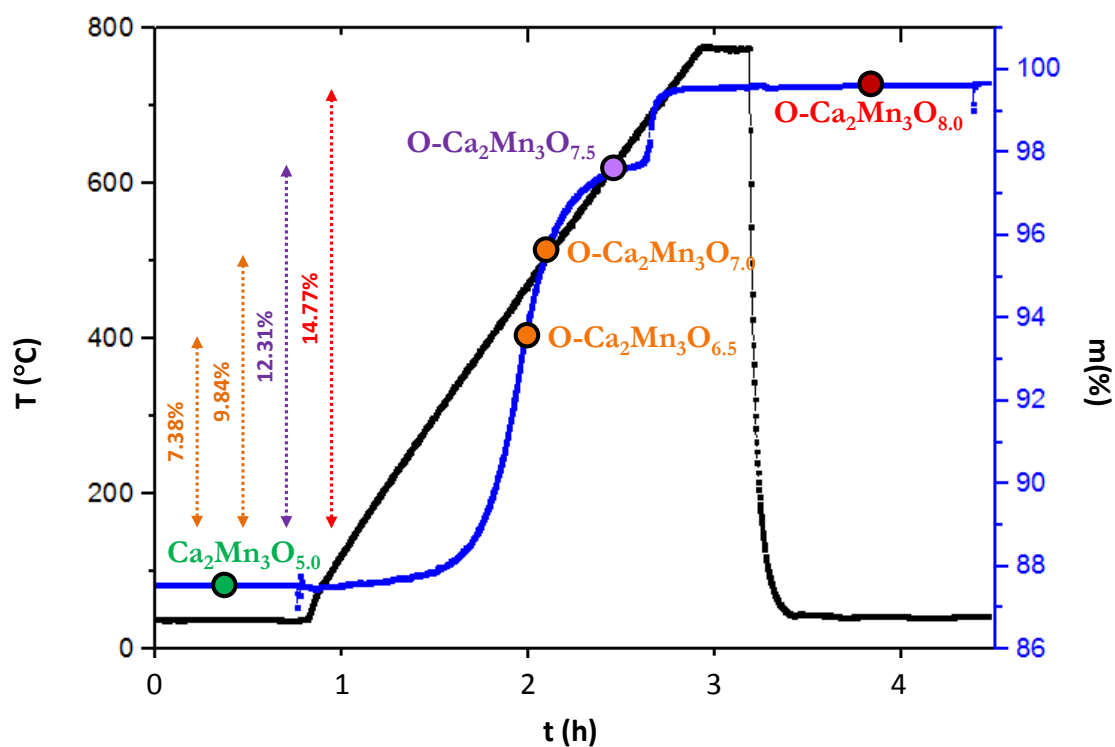


Figura III.4.1.- Curva TGA del proceso de re-oxidación $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_{5.0} \rightarrow \text{O-Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_{8.0}$

La evolución de este proceso de re-oxidación se ha llevado a cabo mediante DRX con el fin de caracterizar las fases estabilizadas. El diagrama de difracción de rayos X para todas las composiciones estabilizadas se muestra en la figura III.4.2.

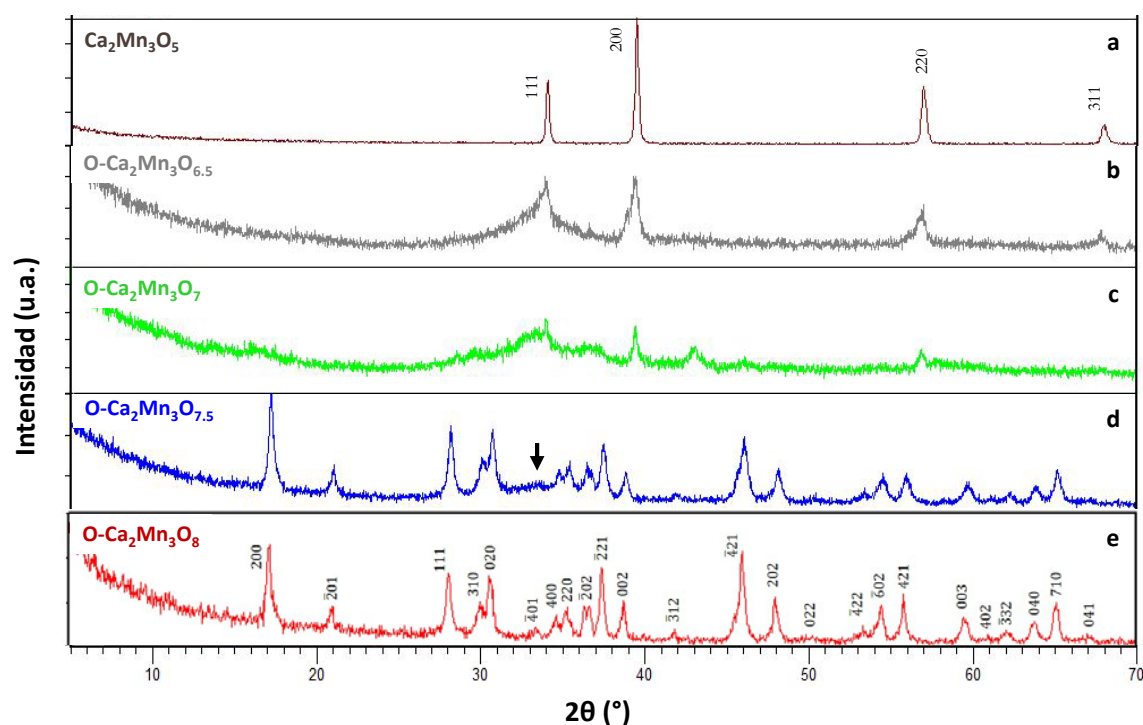


Figura III.4.2.- Diagramas de difracción de rayos X del proceso de oxidación (a) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5.0} \rightarrow$ (b) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow$ (c) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0} \rightarrow$ (d) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5} \rightarrow$ (e) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$.

Como puede observarse, los máximos correspondientes al tipo estructural NaCl (figura III.4.2.a) se mantienen para las composiciones $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ (figura III.4.2.b) y $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$ (figura III.4.2.c), aunque los máximos de difracción se ensanchan a medida que la composición en oxígeno aumenta, sobre todo la reflexión (111). Esta característica puede estar asociada a una disminución de la cristalinidad de la muestra.

Para la composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ (figura III.4.2.d), los máximos de difracción pueden indexarse de acuerdo a la celda monoclinica del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, apreciándose aún la reflexión (111) asociada al tipo estructural NaCl.

La fase totalmente oxidada $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$ (figura III.4.2.e) presenta un diagrama de difracción de rayos X idéntico al de la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de partida (figura II.2). Efectivamente, todos los máximos de difracción se indexan en base a una celda unidad monoclinica de grupo espacial C2/m .

La composición catiónica de todas las muestras analizadas por EDS muestra que la relación catiónica $\text{Ca:Mn}=2:3$ se mantiene en todos los óxidos obtenidos mediante oxidación.

La caracterización morfológica realizada por SEM (figura III.4.3) revela una vez más que la morfología esférica se mantiene durante todo el proceso de re-oxidación, independientemente de los tratamientos térmicos llevados a cabo para la obtención de cada una de las muestras.

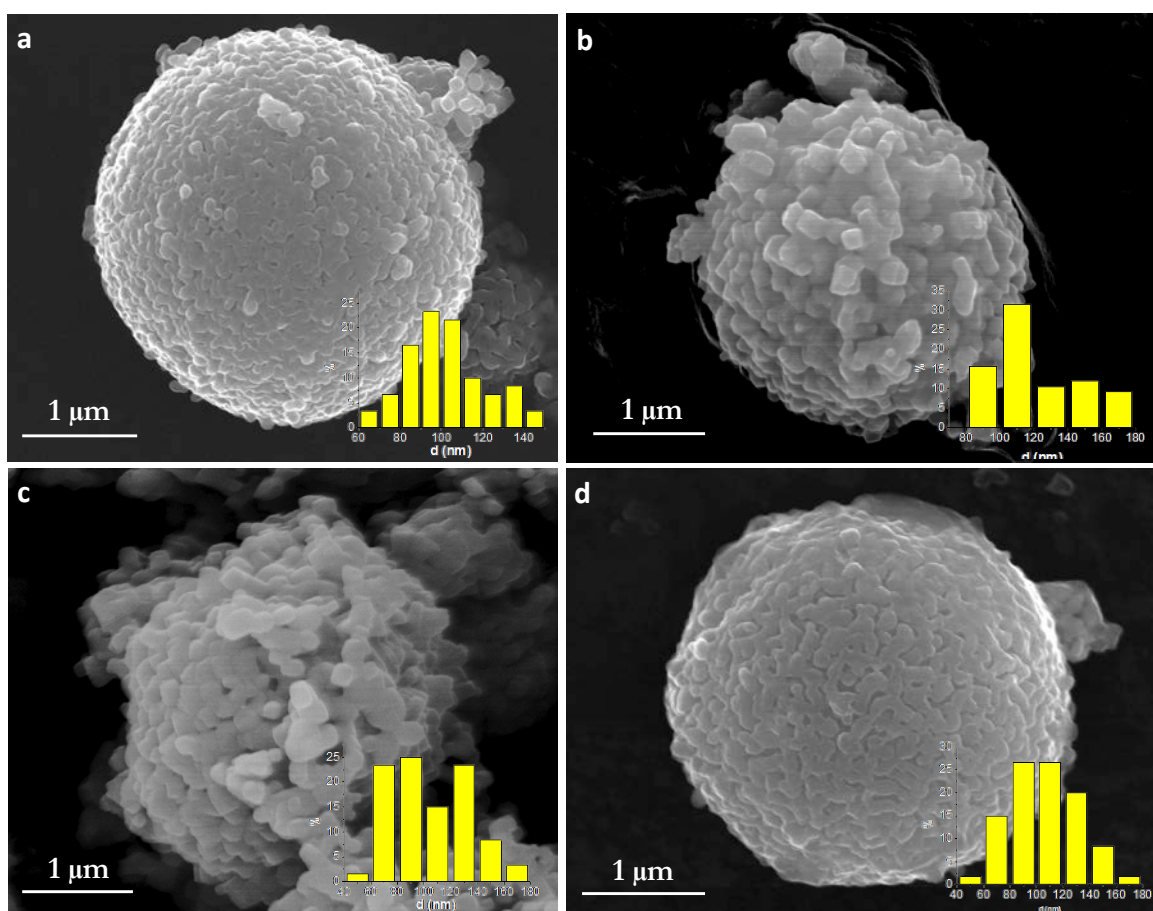


Figura III.4.3.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM), con sus correspondientes distribuciones de tamaño de partícula, de las muestras obtenidas en el proceso de reoxidación: (a) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, (b) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.0}$, (c) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ y (d) $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

La tabla III.4.2 recoge el tamaño de microesfera y de partícula que conforma dicha esfera en las muestras oxidadas.

Tabla III.4.2: Valores de diámetro de microesfera y tamaño de partícula.

	Composición	$\Phi_{\text{esfera}} (\mu\text{m})$	$r_{\text{partícula}} (\text{nm})$
RE-OXIDACIÓN	O-Ca ₂ Mn ₃ O _{6.5}	3	90 - 120
	O-Ca ₂ Mn ₃ O _{7.0}	2.5 - 3	80 - 140
	O-Ca ₂ Mn ₃ O _{7.5}	3 - 3.5	80 - 140
	O-Ca ₂ Mn ₃ O ₈	3 - 3.5	80 - 140

Para obtener una descripción más exhaustiva de la evolución estructural de los óxidos obtenidos en el proceso de reoxidación, se ha realizado un estudio por microscopía electrónica.

A.- O-Ca₂Mn₃O_{6.5}:

La imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) (figura III.4.4) de un cristal representativo de esta muestra revela la presencia de zonas cristalinas de unos 20 nm² embebidas en una matriz desordenada. En las zonas cristalinas se observan distancias de 0.54 nm que pueden corresponder a la doble distancia octaedro-octaedro (Mn/Ca)O₆ en la estructura tipo NaCl, lo que sugiere un orden extra en la distribución de los octaedros Ca-Mn. Este orden se corresponde con la distribución catiónica ordenada del Ca y Mn a lo largo de la dirección [111] de la estructura NaCl descrita en los *nanoclusters* del óxido Ca₂Mn₃O₅.

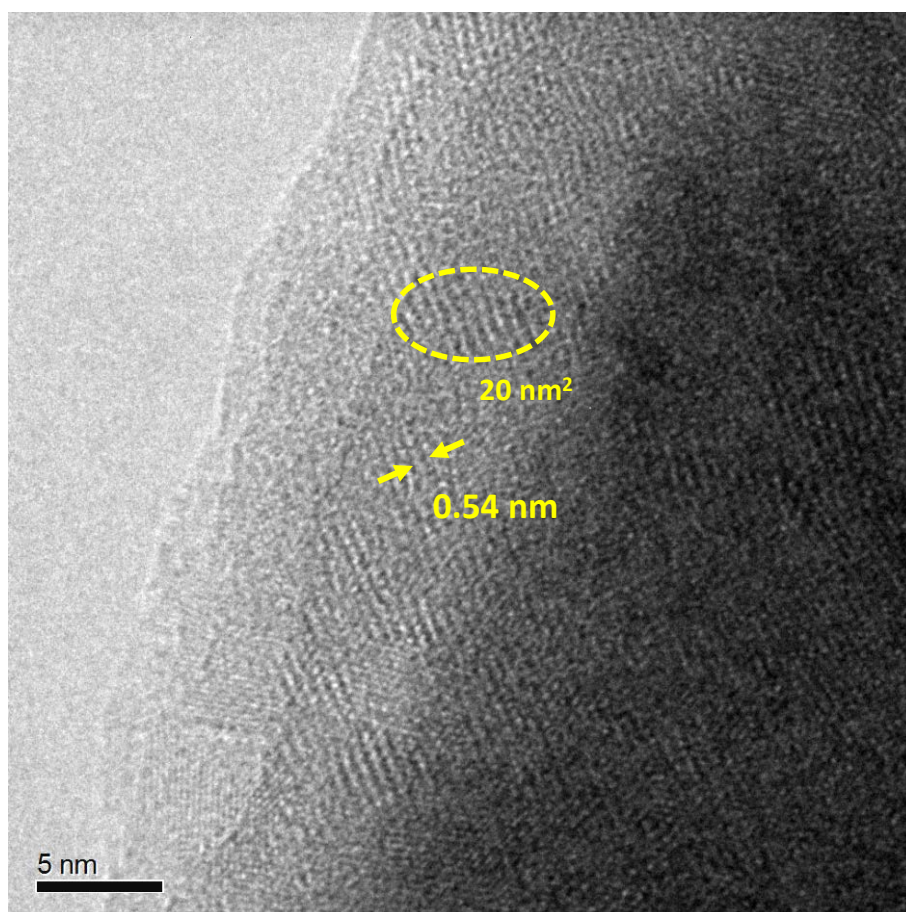


Figura III.4.4.- Imagen TEM de una partícula representativa del óxido O-Ca₂Mn₃O_{6.5}. Se observan dominios cristalinos de unos 20 nm² en las que se resuelven distancias de 0.54 nm entre capas de contraste similar.

Para confirmar esta distribución ordenada de Ca-Mn, se recogieron los espectros EELS correspondientes en estas zonas cristalinas (figura III.4.5). Los espectros imagen se adquirieron en modo STEM barriendo la zona de interés marcada en la figura III.4.5 (aproximadamente unos 5 nm²) recogiendo simultáneamente la imagen HAADF (figura III.4.5.c). El espectro suma correspondiente muestra el perfil característico usado para generar los mapas químicos de los elementos de interés, calcio y manganeso (figura III.4.5.b). Estos mapas químicos ponen de manifiesto la distribución en capas ordenadas Ca-Mn en las zonas cristalinas (ver figura III.4.5.f donde el manganeso se representa en verde y el calcio en rojo).

El conjunto de estos datos indican que los *nanoclusters* presentes en el óxido Ca₂Mn₃O₅ se mantienen durante el proceso de oxidación del mismo.

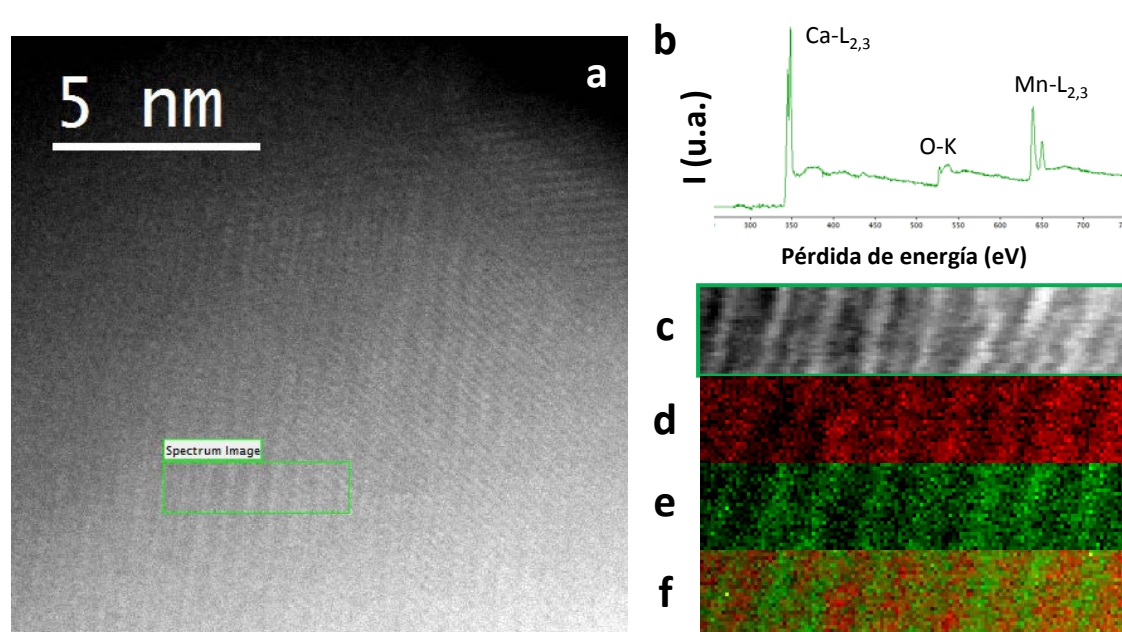


Figura III.4.5.- (a) Imagen HAADF que muestra distintas periodicidades. (b) Espectro EELS obtenido de la zona de interés. (c) Señal HAADF del área de interés adquirida simultáneamente con la señal EELS. Mapas químicos con resolución atómica del (d) Ca-L_{2,3} y del (e) Mn-L_{2,3}. (f) Mapa composicional experimental (Ca en rojo y Mn en verde).

Los espectros EELS de alta resolución recogidos en las zonas de orden y en la matriz desordenada permiten conocer el estado de oxidación del manganeso en ambas zonas. Efectivamente, la figura III.4.6.b revela la presencia de Mn^{2+} en estas áreas cristalinas (zona naranja de la figura III.4.6.a), con una estructura tipo cloruro sódico y distribución ordenada Ca-Mn a lo largo de la dirección [111]. El espectro EELS de la matriz desordenada (la zona azul de la figura III.4.6.a) muestra un ensanchamiento de los máximos y desplazamiento a mayor energía que se podría corresponder mayoritariamente a Mn^{3+} , no descartándose la presencia de Mn^{2+} y Mn^{4+} en estas zonas.

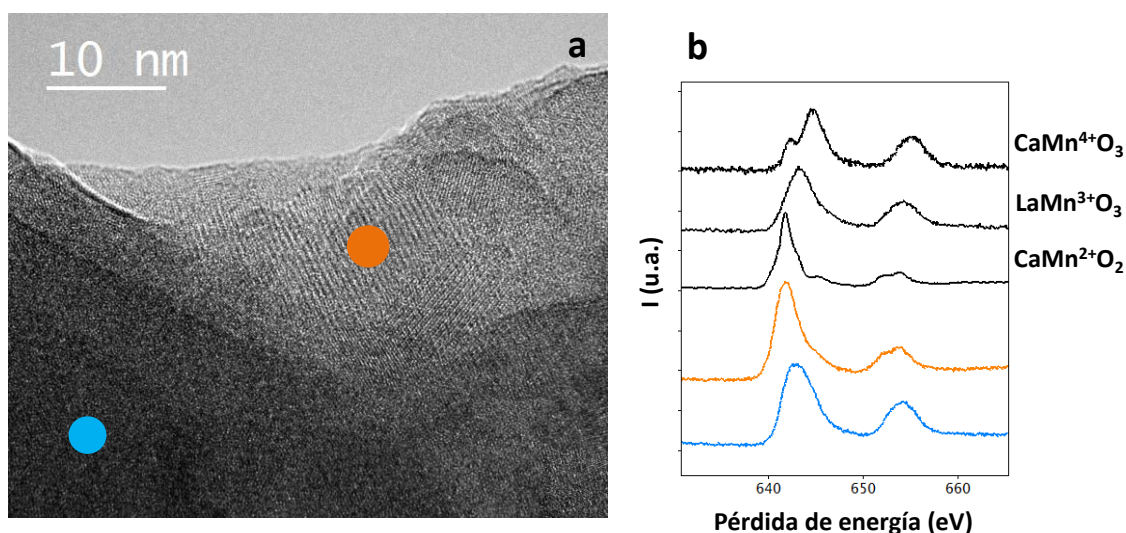


Figura III.4.6.- (a) Imagen TEM representativa de una partícula de $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ obtenida en el proceso de reoxidación. Se señalan la zona cristalina (marcada en naranja) y zona de desorden (marcada en azul). (b) Espectros EELS obtenidos en las distintas zonas junto con los patrones $\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$, $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}^{2+}\text{O}_2$.

Estos datos sugieren que el Mn^{2+} se estabiliza en *nanoclusters* con estructura tipo NaCl y con una distribución ordenada en capas de Ca y Mn mientras que el $\text{Mn}^{3+,4+}$ está presente únicamente en las zonas no cristalinas.

B.- O-Ca₂Mn₃O_{7.0}:

Para la fase de composición O-Ca₂Mn₃O_{7.0}, los datos de difracción de rayos X (figura III.4.2.c), como ya se ha comentado, revela una situación similar a la encontrada para O-Ca₂Mn₃O_{6.5} (figura III.4.2.b). Todos los máximos pueden indexarse en base a una celda cúbica tipo NaCl. La imagen TEM (figura III.4.7) muestra dominios cristalinos embebidos en una matriz amorfa. Los dominios cristalinos presentan las mismas características estructurales que los de la muestra de composición O-Ca₂Mn₃O_{6.5}, observándose distancias de 0.54 nm. El tamaño de estos dominios (15 nm²) es menor que en la muestra de composición O-Ca₂Mn₃O_{6.5}.

Estos datos parecen sugerir que los *nanoclusters* con estructura tipo NaCl con orden catiónico (Ca, Mn) del óxido Ca₂Mn₃O₅ se mantienen en el proceso de re-oxidación de la muestra, por lo que el Mn²⁺ se estabiliza en estas zonas y el Mn^{3+,4+} se distribuye en la zona desordenada.

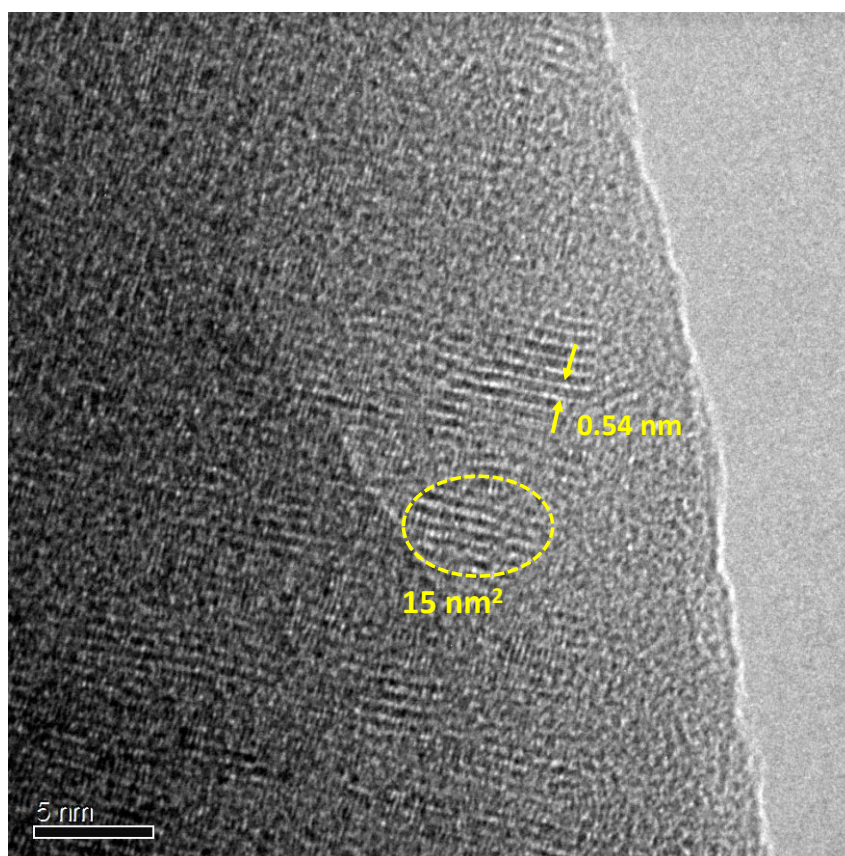


Figura III.4.7.- Imagen TEM de una partícula representativa del óxido O-Ca₂Mn₃O_{7.0} aislada en el proceso de reoxidación. Se resuelven distancias de 0.54 nm entre capas de contraste similar y tamaño de dominio cristalino de 15 nm².

C.- O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$:

La figura III.4.8.a muestra la imagen TEM de un cristal de composición O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ muestra que están formados por zonas cristalinas junto con pequeñas áreas de desorden cristalino.

La imagen HAADF con resolución atómica obtenida a lo largo del eje de zona [010] obtenida en las zonas cristalinas (figura III.4.8.b) pone de manifiesto que las características estructurales observadas son las correspondientes al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ previamente descrito. Es decir, columnas brillantes asociadas al manganeso alternan con columnas menos brillantes de calcio. Además, la variación de la intensidad en las columnas brillantes a lo largo de la dirección [001] también se observa en la imagen por lo que el Mn se distribuye en las capas $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4-}$ adoptando la geometría *honeycomb*.

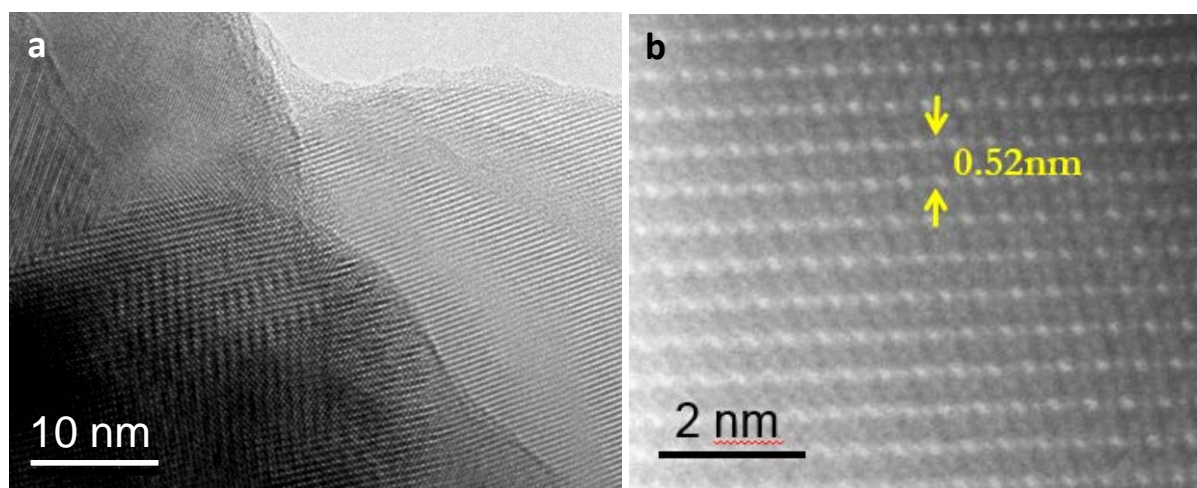


Figura III.4.8.- (a) Imagen TEM representativa de una partícula de O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ obtenida en el proceso de reoxidación. (b) imagen en modo STEM-HAADF de una zona ampliada de dicha partícula. Se resalta la distancia de 0.52 nm asociada a la distancia entre capas Mn-Mn.

El espectro imagen de EELS obtenido en la zona cristalina (de tamaño aproximadamente de 7 nm²) a lo largo del eje de zona [010] de la estructura monoclinica $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se muestra en la figura III.4.9.a, recogiendo simultáneamente

la imagen HAADF (figura III.4.9.b). El espectro suma correspondiente muestra el perfil característico usado para generar los mapas químicos de los elementos de interés (Ca y Mn). Estos mapas químicos (mapa químico del Mn (figura III.4.9.c) y mapa químico del Ca (figura III.4.9.d)) revelan una distribución ordenada en capas Ca-Mn tal y como aparece para el óxido de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$.

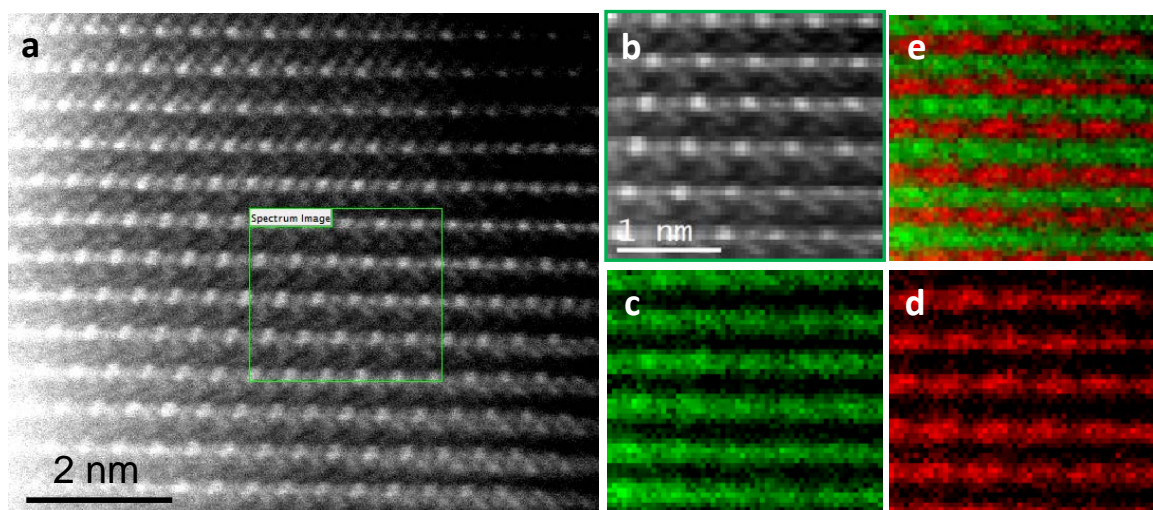


Figura III.4.9.- (a) Imagen HAADF de una zona representativa. (b) Señal HAADF del área de interés adquirida simultáneamente con la señal EELS. Mapas químicos con resolución atómica del (c) Mn-L_{2,3} y del (d) Ca-L_{2,3}. (e) Mapa composicional experimental (Ca en rojo y Mn en verde).

Los espectros EELS de alta resolución recogidos muestran la presencia de Mn^{4+} en las zonas cristalinas (zona marcada con rojo en la figura III.4.10.a). Por otro lado, el estado de oxidación de Mn en la matriz desordenada es mayoritariamente Mn^{3+} (zona marcada en verde en la figura III.4.10.b).

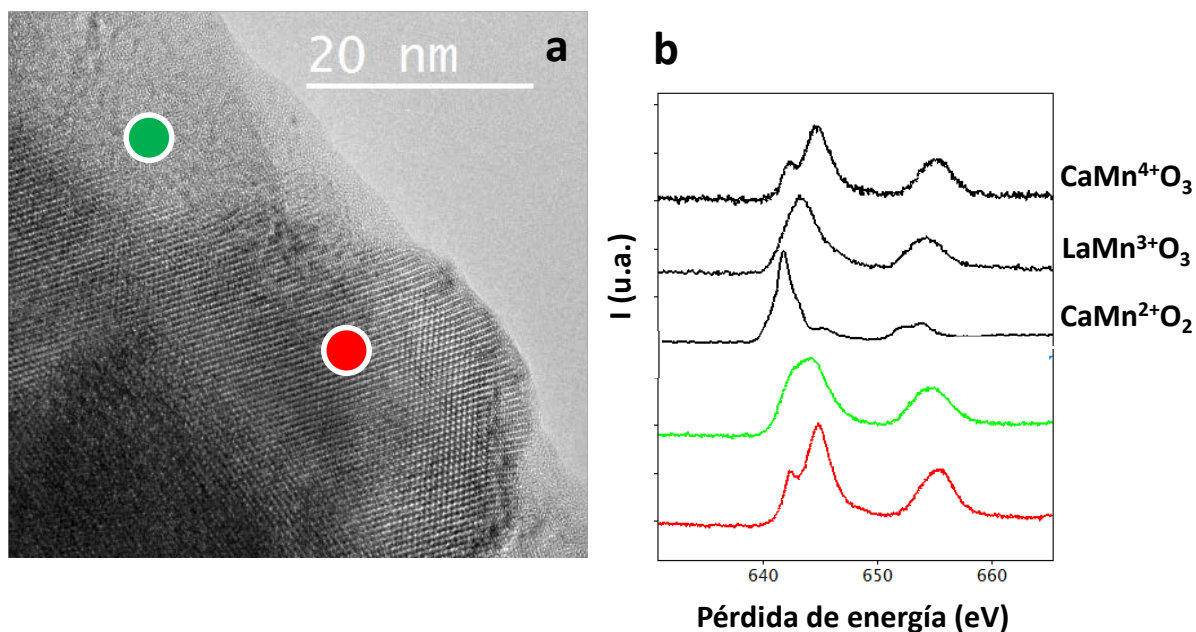


Figura III.4.10.- (a) Imagen TEM representativa de una partícula de $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ obtenida en el proceso de reoxidación. Se señalan la zona cristalina (marcada en rojo) y zona de desorden (marcada en verde). (b) Espectros EELS obtenidos en las distintas zonas junto con los patrones $\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$, $\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$ y $\text{CaMn}^{2+}\text{O}_2$.

El conjunto de estos resultados muestra que para la composición $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$ no se aísla una única fase pura, sino que esta muestra está formada por una fase cristalina correspondiente al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ con Mn^{4+} y una fase desordenada en la que se estabiliza el Mn^{3+} .

D.- O- $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$:

La imagen de STEM-HAADF a lo largo de la proyección [010] y su correspondiente transformada de Fourier (figura III.4.11) son los característicos del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ descrito en la página 35. Por tanto la oxidación total del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ recupera la al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, con las mismas características estructurales.

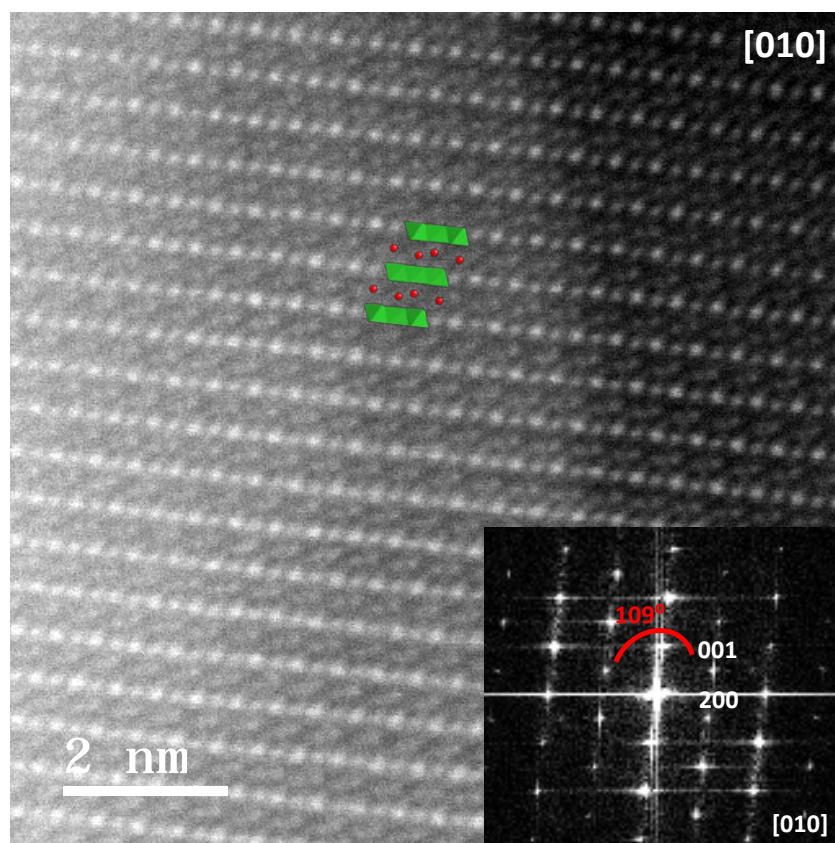


Figura III.4.11.- Imagen STEM-HAADF de una partícula, con su correspondiente TF, de la fase $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$.

Discusión de los resultados obtenidos del proceso de re-oxidación del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Este proceso de oxidación presenta un comportamiento radicalmente diferente al observado en la reducción. En primer lugar es evidente que no se puede estabilizar una fase intermedia oxidada, y, en particular, ninguna fase similar a la de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ encontrada en el proceso de reducción. Esto parece ser debido a que al empezar a oxidar el Mn^{2+} se oxida a Mn^{3+} y Mn^{4+} como se pone de manifiesto por medio de la espectroscopia EELS en el óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$.

Por tanto, mientras que en el proceso de reducción tiene lugar por etapas marcadas $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ y de $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, el proceso de oxidación simultáneo transcurre de manera distinta en la que coexisten $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$. La transición del óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ (tipo NaCl) a $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ tiene lugar a través de la formación de una matriz amorfa en el seno de una matriz cristalina tipo NaCl. Mientras que en la zona ordenada el Mn es Mn^{2+} , la zona amorfa está constituida por $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$. Los espectros EELS indican que al aumentar el contenido en oxígeno, se mantiene una fase ordenada tipo NaCl con Mn^{2+} que presenta, de acuerdo con las imágenes de microscopía electrónica, cada vez menos concentración de dichas zonas mientras que aumenta la matriz amorfa en la que se va produciendo un aumento del estado de oxidación medio del Mn hasta valores inferiores a la composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$.

Para una composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{7.5}$, que se corresponde con la aparición del *plateau* observado en la figura III.4.1, la información suministrada por DRX revela que no hay presencia de Mn^{2+} . Las imágenes muestran una fase mayoritaria con la estructura del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y Mn^{4+} que coexiste con zonas amorfas con $\text{Mn}^{3+/4+}$.

IV.- COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DEL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$

IV.- COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DEL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

En la figura IV.1.a se presenta la variación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC con la temperatura medida a un campo de 500 Oe. La fase de partida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ y la fase $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$ obtenida mediante oxidación de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$, presentan la misma variación de susceptibilidad (χ) apreciándose una pequeña diferencia de fondo en la señal de la muestra reoxidada.

A temperaturas superiores a 120 K, los datos de susceptibilidad magnética se ajustan a la ley de Curie-Weiss. El valor de $\mu_{\text{exp}} = 3,73 \mu\text{B}/\text{Mn}$ está de acuerdo con el momento calculado para Mn^{4+} ($\mu_{\text{SO}} = 3,87 \mu\text{B}$). Así mismo, la temperatura de Weiss $\theta = -114,44 \text{ K}$ está en buen acuerdo con los datos publicados [21].

Además, las curvas de susceptibilidad presentan un máximo alrededor de 70 K que podría asociarse con una transición de origen antiferromagnético (AFM).

Con el fin de esclarecer si el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ presenta un orden AFM se realizó un estudio del calor específico de dicha muestra. La figura IV.1.b representa la contribución magnética del calor específico. Puede observarse un máximo a $T = 52.4 \text{ K}$, una temperatura inferior a la que aparece el máximo de susceptibilidad. Además, cabe apreciar que dicha temperatura coincide con el máximo de la derivada de la susceptibilidad por lo que puede asociarse con la $T_{\text{Néel}}$ de orden AF, en buen acuerdo con la obtenida por Longo et al. [21] por análisis de EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica).

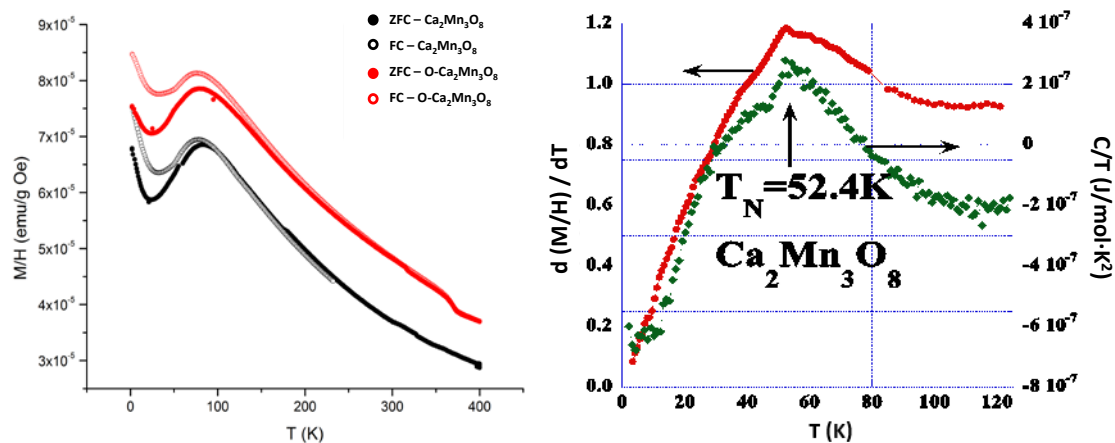


Figura IV.1.- (a) Variación de la susceptibilidad magnética, ZFC-FC, en función de la temperatura para el óxido de partida ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$) y re-oxidado ($\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$). (b) Representación del calor específico y de la derivada de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para el óxido inicial $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{IV}}\text{O}_8$.

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$

La variación de la susceptibilidad magnética ZFC y FC frente a la temperatura medida a 500 Oe del material de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, se presenta en la figura IV.2. La curva muestra un comportamiento paramagnético en todo el intervalo de temperatura. Del ajuste de la curva a la ley de Curie puede extraerse un valor del momento paramagnético por manganeso, $\mu_{\text{exp}} = 4,91 \mu\text{B}$, de acuerdo con el momento calculado para el Mn^{3+} ($\mu_{\text{SO}} = 4,90 \mu\text{B}$). Este dato está en buen acuerdo con el estado de oxidación del Mn para este óxido obtenido mediante espectroscopía EELS (página 64).

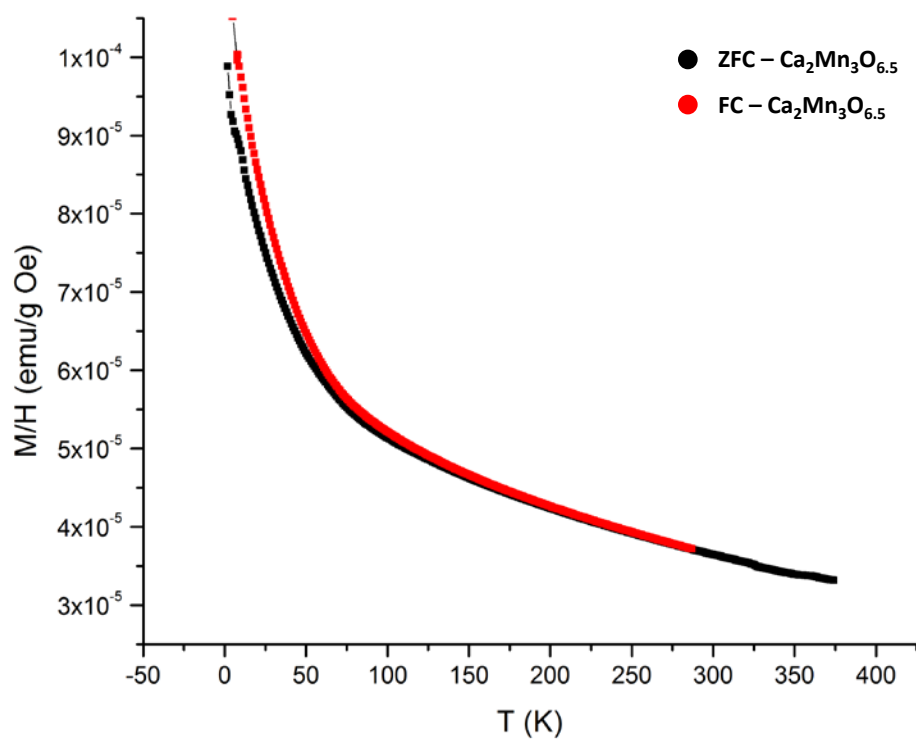


Figura IV.2.- Variación de la susceptibilidad magnética, ZFC-FC, en función de la temperatura para el óxido obtenido por reducción parcial: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}_{6.5}$.

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$

La variación de susceptibilidad magnética frente a la temperatura de la fase totalmente reducida $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$, medida a 500 Oe, se representa en la figura IV.3.a. Los datos pueden ajustarse a la ley de Curie-Weiss a partir de 100 K. se obtiene el momento magnético experimental por manganeso, $\mu_{\text{exp}} = 5,72 \mu\text{B}$, comparable con el momento magnético teórico para el Mn^{2+} , $\mu = 5,92 \mu\text{B}$. Asimismo, se obtiene un valor de $\theta = -240,0 \text{ K}$ que está de acuerdo con datos previamente publicados por Varela et al. [11] y S. Kolesnik [57] en el que a medida que aumenta el contenido en Mn en el sistema, la constante de Curie-Weiss se hace más negativa.

La curva de susceptibilidad presenta un máximo a 50 K que podría asociarse a un orden AFM. Como en el caso del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, se realizó la medida del calor específico para conocer la presencia de orden magnético. Efectivamente, el máximo que aparece en el calor específico magnético a 49.5 K (coincidiendo tanto con el máximo de la susceptibilidad como de su derivada, ver figura IV.3.b) confirma un orden AF a dicha temperatura.

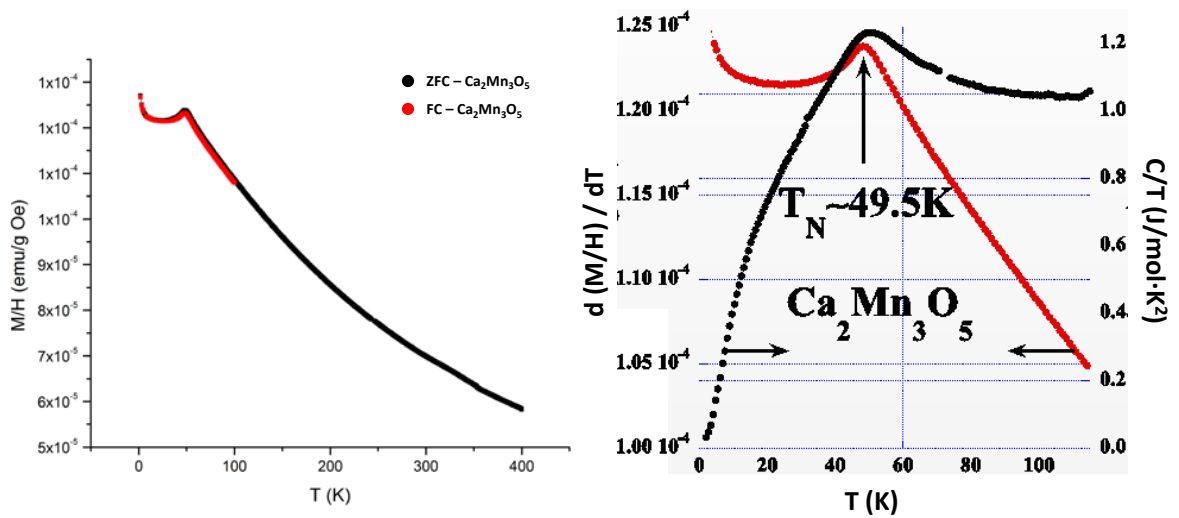


Figura IV.3.- (a) Variación de la susceptibilidad magnética, ZFC-FC, en función de la temperatura para el óxido obtenido por reducción total: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$. (b) Representación conjunta del calor específico y de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura para el óxido reducido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$.

Difracción de neutrones a baja temperatura del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$

Con el fin de estudiar la estructura magnética de este óxido se recogieron los datos de difracción de neutrones a 5 K. Los datos se pueden refinar con el grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, a partir de los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento realizado a temperatura ambiente. Los máximos extra asociados a picos magnéticos de Bragg se ajustaron usando un vector de propagación $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y una celda magnética, por tanto, de parámetro $a = 2a_c$.

Los resultados gráficos del ajuste se muestran en la Figura IV.4. El parámetro atómico es $a = 0.457534(4)$ nm y la distancia de enlace Mn/Ca-O es de $2.2877(2)$ Å.

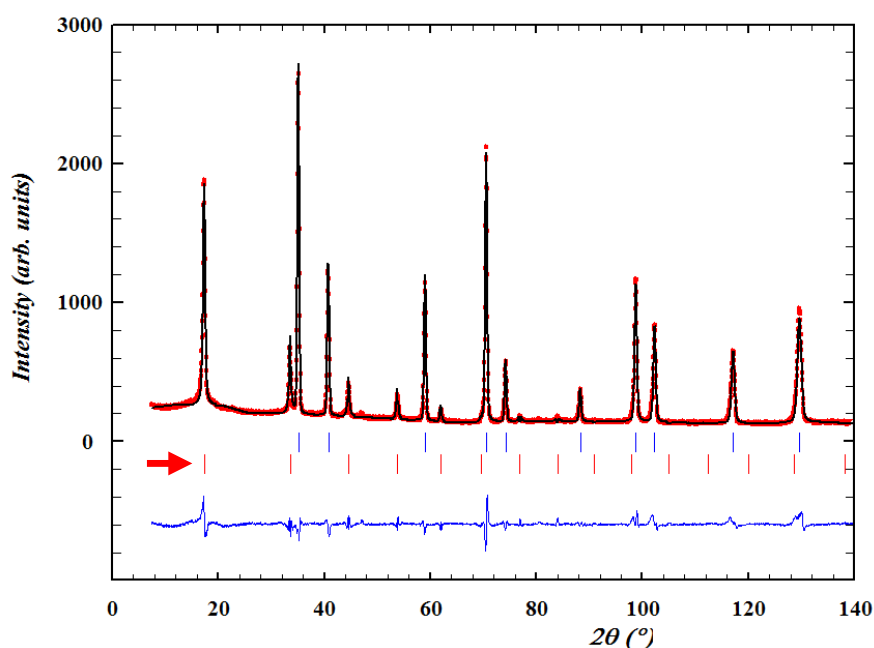


Figura IV.4.- Resultado gráfico del ajuste del diagrama de difracción de neutrones a baja temperatura de la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ a 5 K. Diagrama experimental (puntos), calculado (línea) y la diferencia (debajo). Los máximos magnéticos están indicados con la flecha roja.

El momento magnético obtenido para el manganeso es $4.12 \mu\text{B}$, de acuerdo con el encontrado para el Mn^{2+} en el óxido MnO [51] y CaMnO_2 [11]. En la Figura IV.5 se muestra la representación de la estructura magnética. Como puede observarse, la estructura está formada por planos (111) en los que los spines del Mn^{2+} están FM ordenados y que se acoplan AFM con los planos vecinos a lo largo de la diagonal del cubo [111].

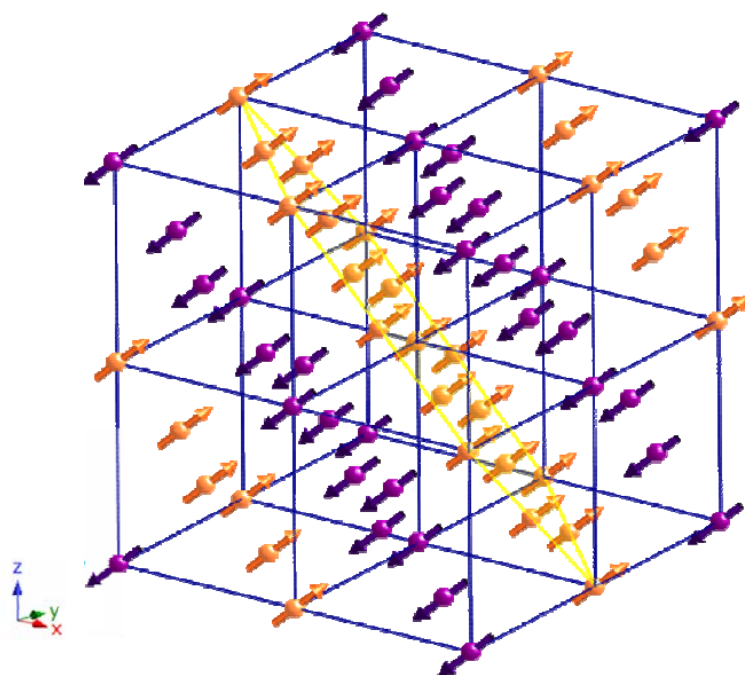


Figura IV.5.- Estructura magnética del material $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$. Se representa en color naranja y violeta los planos FM que alternan a lo largo de la dirección [111].

Esta estructura es similar a la descrita en el óxido MnO [51], si bien en este óxido la celda magnética es romboédrica. Esta distorsión magnetoestrictiva no se observa en el resto de muestras del sistema Ca-Mn-O con estructura NaCl . De hecho, se ha observado recientemente en otro miembro del sistema, CaMnO_2 , que la presencia del catión diamagnético Ca^{2+} debe debilitar la fortaleza de las interacciones AFM con respecto al MnO (debido a la disminución del número de interacciones de superintercambio $\text{Mn}^{2+}\text{-O-Mn}^{2+}$), originando la falta de magnetostricción y disminuyendo la temperatura de Neél, de 118 K para el MnO hasta 30 K para el óxido CaMnO_2 . En este sentido, la temperatura de Neél de 49.5 K del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ estaría de acuerdo con una dependencia de la temperatura de Neél en función de la presencia del catión diamagnético Ca^{2+} , ya que la relación Ca:Mn es mayor que en MnO y menor que en CaMnO_2 .

V.- ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA
 $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ EN EL PROCESO DE
OXIDACIÓN DE CO

V.- ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN DE CO

V.1.- Historia térmica del catalizador $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

V.1.1.- Pretratamiento del catalizador: Desorción a Temperatura Programada (DTP-He)

Con el fin de determinar los niveles iniciales de hidratación y carbonatación del material estudiado, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, se realizó su desorción a temperatura programada en atmósfera de He (DTP-He). Este experimento es de utilidad para obtener información acerca de la evolución térmica de los productos generados, fundamentalmente H_2O y CO_2 , que pudieran encontrarse adsorbidos sobre el catalizador. En la figura V.1.1.1 se representan las señales correspondientes a las relaciones masa/carga (m/c) iguales a 18 (H_2O), m/c= 44 (CO_2) y m/c= 32 (O_2) obtenidas por el estudio por DTP-He.

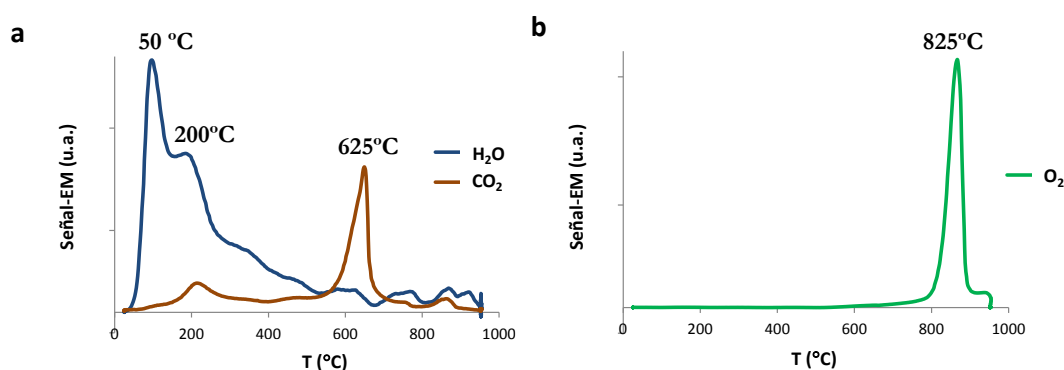


Figura V.1.1.1.- Estudio mediante DTP-He en flujo de He (5%)/Ar de la muestra $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Señales correspondientes a la salida de (a) H_2O (m/c= 18), CO_2 (m/c= 44) y (b) O_2 (m/c= 32).

En general, las especies superficiales están débilmente adsorbidas y necesitan bajas energías para liberarse. Esto ocurre en el caso del agua, donde la liberación se produce entre 50-200 °C (figura V.1.1.1.a). Es importante recordar que en el proceso de reducción realizado en la termobalanza se aprecia una pérdida de peso inicial en ese intervalo de temperatura (ver página 42).

En el caso del CO_2 , se observa un máximo alrededor de $200\text{ }^\circ\text{C}$, y otro de menor intensidad en torno a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Ambas señales pueden asociarse a la presencia de fases carbonatadas en la muestra $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ no detectables por difracción de rayos X (figura V.1.1.1.a).

Asimismo, es importante destacar que la liberación de oxígeno de la muestra ocurre a partir de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (figura V.1.1.1.b). Como este experimento de desorción térmica programada se ha realizado en atmósfera inerte, este oxígeno liberado sugiere que la muestra descompone a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

V.1.2.- Caracterización *redox*: Reducción Térmica Programa en atmósfera de H₂ (RTP-H₂) y de CO (RTP-CO)

Para entender los procesos de intercambio de oxígeno que se producen bajo condiciones reductoras en la muestra Ca₂Mn₃O₈, y, por tanto, evaluar su capacidad de reducirse, se han realizado estudios de reducción térmica programada en atmósfera reductora de H₂ (RTP-H₂) y CO (RTP-CO). Para ello las muestras se calientan en una atmósfera de 5% H₂ / 95% Ar y de 5% CO / 95% He para el ensayo de RTP-H₂ y RTP-CO, respectivamente, utilizando un espectrómetro de masas como dispositivo analítico.

La figura V.1.2.1 recoge los resultados obtenidos en el experimento de RTP-H₂, donde se representan las señales de formación de H₂O (m/c= 18), salida de CO₂ (m/c= 44) (figura V.1.2.1.a) y de O₂ (m/c= 32) (figura V.1.2.1.b).

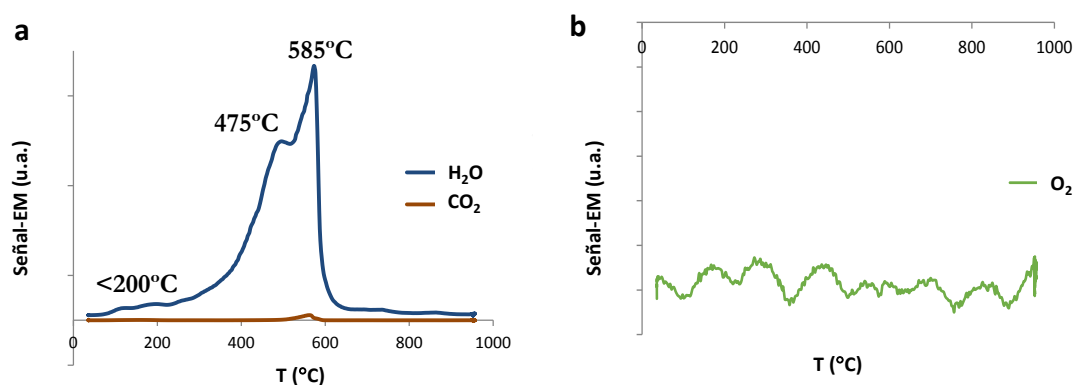


Figura V.1.2.1.- Estudio mediante RTP-H₂ de la muestra Ca₂Mn₃O₈. Señales correspondientes a la salida de (a) H₂O (m/c= 18), CO₂ (m/c= 44) y (b) O₂ (m/c= 32).

A temperaturas inferiores a 200 °C, se observa una pérdida de H₂O de la muestra, que se corresponde con H₂O adsorbida como se observó en el proceso de reducción llevado a cabo en la termobalanza (ver página 42). A temperaturas próximas a 300 °C, aumenta la señal de H₂O lo que sugiere el comienzo del proceso de reducción de la muestra, en buen acuerdo con la temperatura a la que comienza a reducirse la muestra (T≈250 °C), observada en el análisis termogravimétrico del óxido Ca₂Mn₃O₈.

Las señales cuyos máximos se centran en 475 y 585 °C corresponden a la pérdida de oxígeno de la muestra. De acuerdo con la bibliografía [58-61], esta liberación de O₂ por parte de la muestra, se puede atribuir a las diferentes etapas del proceso de reducción del Mn.

El primero de ellos (centrado en 475 °C, ver figura V.1.2.1.a) podría asociarse a la suma de dos procesos de reducción muy próximos en temperatura: la reducción de Mn⁴⁺ a Mn³⁺ y la posterior reducción parcial del Mn³⁺ al Mn²⁺. El segundo máximo (centrado a 585 °C) se corresponde con la reducción del Mn³⁺ presente a Mn²⁺ [62].

La señal de CO₂ que se observa alrededor de 580 °C es debida, posiblemente, a la reducción de carbonatos presentes en la muestra.

En el caso del O₂ no se detecta ninguna señal (figura V.1.2.1.b). Por tanto, el oxígeno liberado en el proceso de reducción se combina con el H₂ de la atmosfera de trabajo y se libera en forma de H₂O.

La figura V.1.2.2 muestra el experimento de reducción térmica programada en atmósfera de CO (RTP-CO). Se puede observar la pérdida de H₂O adsorbida a aproximadamente 100 °C y, en menor proporción, otra pérdida a una temperatura próxima a 350 °C.

Cuando una corriente de CO pasa a través de una muestra que libera oxígeno se produce la siguiente reacción: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Por tanto, cabe esperar que la señal de CO disminuya en la misma proporción que aumenta la de CO₂.

Sin embargo, entre 150 y 350 °C la curva de CO disminuye mientras que la curva de CO₂ prácticamente se mantiene constante. Este hecho podría indicar la adsorción de CO por la muestra que conduciría a la formación posterior de especies carbonatadas. Efectivamente, la presencia de estos carbonatos queda confirmada con el máximo de CO₂ centrado a 780 °C mientras que la señal de CO registrada se mantiene constante como consecuencia de su descomposición. En el intervalo de temperatura entre 485 y 680 °C aparecen tres máximos correspondientes a señal de CO₂ (centrados a 485, 600 y 680 °C) no registrándose señal de CO. Estas señales pueden atribuirse a la cesion

de oxígeno por parte del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ como consecuencia de las reducciones consecutivas de Mn^{4+} a Mn^{3+} , posteriormente a $\text{Mn}^{2+/3+}$ y finalmente a Mn^{2+} de acuerdo con los datos bibliográficos [63]. Se trata, por tanto, del mismo proceso de reducción descrito en el ensayo de RTP- H_2 , pero a temperaturas mayores debido a que la atmósfera de CO es menos reductora que el H_2 .

Los estudios de reducción térmica programada en H_2 y CO nos pueden dar una idea de las temperaturas a las que el oxígeno es liberado por el óxido objeto de estudio. En este sentido, el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ cede oxígeno a 475 °C en una atmósfera de H_2 y a una temperatura ligeramente superior, 485 °C, en una atmósfera menos reductora de CO.

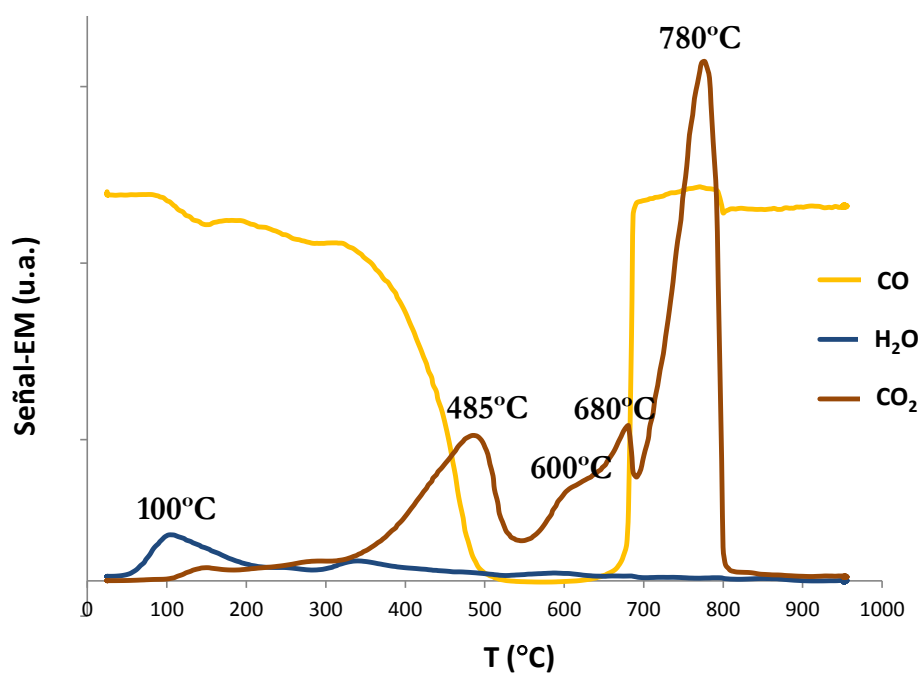


Figura V.1.2.2.- Estudio mediante RTP-CO de la muestra $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Señales correspondientes a la salida de H_2O (m/c= 18), CO_2 (m/c= 44) y CO (m/c= 28).

V.2.- Determinación de la superficie específica (S_{BET})

Se ha llevado a cabo la caracterización textural de los óxidos del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ obtenidos por el proceso de reducción y oxidación en balanza mostrado en la figura



La técnica utilizada es la de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). El análisis de las isothermas de adsorción permite determinar la superficie específica por medio del método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [64]. Las medidas de adsorción de N_2 se han llevado a cabo utilizando un analizador automático marca Micromeritics ASAP 2020, descrito en el Anexo B.

En la tabla V.2.1 se recogen los valores de superficie específica junto con los datos correspondientes al tamaño de partícula de cada muestra, de acuerdo con las observaciones realizadas por SEM (ver capítulo anterior).

Tabla V.2.1: Tamaño de partícula y superficie específica medida por fisisorción de N_2 a 77 K correspondientes a las muestras del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$.

Muestra	r_{part} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	60-80	30.33
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	60-100	27.63
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5.0}$	300	0.70
$\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	90-120	12.14
$\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	80-140	11.90

Se observa que, a medida que se reduce la muestra, el tamaño de partícula aumenta y, por tanto, la superficie específica disminuye. Las fases obtenidas en el proceso de reoxidación presentan mayor tamaño de partícula y menor superficie específica con respecto al óxido obtenido por reducción.

V.3.- Actividad catalítica: oxidación de CO a CO₂

Actividad catalítica en el sistema Ca₂Mn₃O_{8-δ}

La oxidación de CO a CO₂ puede considerarse un buen test para evaluar la actividad catalítica de estas muestras. Con este fin se realizaron ensayos de oxidación catalítica de CO sobre los óxidos del sistema Ca₂Mn₃O_{8-δ}.

Las condiciones habitualmente usadas en la reacción de conversión de CO son: 25 mg del catalizador diluidos en 100 mg de cuarzo molido (SiO₂) y una mezcla de reacción de 1 % CO / 0.6 % O₂ / 98.4 % Ar. Es importante señalar que, debido a la naturaleza fuertemente exotérmica de la reacción de oxidación de CO, $\Delta H_0 = -283$ kJ·mol⁻¹, la dilución con cuarzo molido del catalizador tiene por objeto prevenir la eventual formación de puntos calientes en el lecho catalítico, lo que podría falsear los datos de conversión obtenidos [65].

La medida consiste en poner en contacto al catalizador, a temperatura ambiente, con la mezcla de reacción, iniciándose un programa lineal de calentamiento, a una velocidad de 10 °C/min, hasta alcanzar 950 °C, seguido de una etapa isoterma de 1 h de duración a la misma temperatura.

En la figura V.3.1 se representan los perfiles tanto de los flujos de los reactivos (O₂ y CO) como del producto (CO₂) obtenido tras la conversión sobre el catalizador Ca₂Mn₃O₈. A partir de las curvas de consumo de CO y O₂ se observa que la concentración de ambos reactivos disminuye de manera continua, a la vez que aumenta la señal de CO₂ hasta alcanzar un nivel constante. Esto se debe a la oxidación del CO a CO₂ catalizada por el óxido.

La figura V.3.1 permite valorar el nivel de conversión del CO en función de la temperatura de reacción. A T \approx 315 °C, el óxido transforma de forma completa el CO a CO₂. Para una conversión del 50% (T \approx 230 °C) se define la T₅₀ o “Temperatura de Light-off”.

A 650 °C se observa un pequeño aumento de la señal de CO₂, por encima del valor constante asociado a la conversión completa del CO en CO₂. Esta señal adicional se asocia a procesos de reducción de carbonatos de la muestra.

La señal de O₂ a 800 °C (igual que en el experimento de DTP) indica que la muestra se ha reducido por desoxigenación directa.

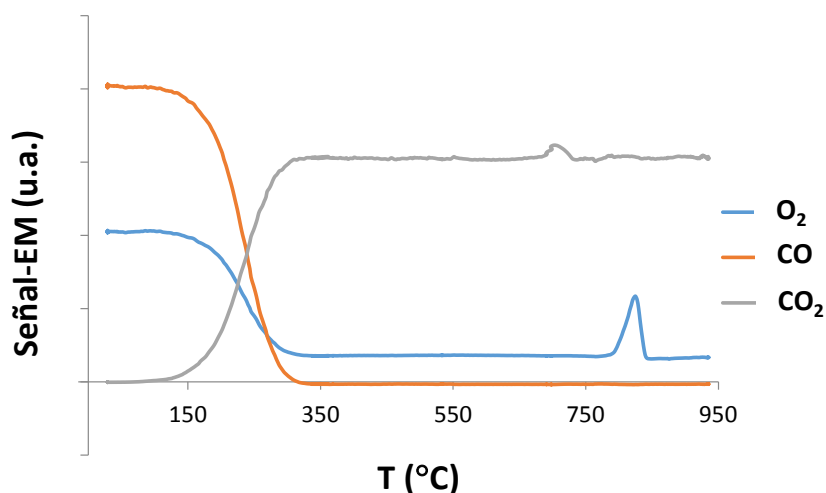


Figura V.3.1.- Perfiles de flujo de CO y O₂ y del producto CO₂, tras la conversión sobre el catalizador Ca₂Mn₃O₈.

De la misma manera, se recogieron los perfiles de flujo y conversión de CO en CO₂ para todos los óxidos aislados en el sistema Ca₂Mn₃O_{8-δ}, tanto en el proceso de reducción como en el proceso de oxidación. Una mejor interpretación de la reacción de oxidación de CO, se realiza al representar los resultados del proceso en forma de curvas de conversión en función de la temperatura, llamadas curvas de *light-off* (figura V.3.2). La temperatura de *light-off* a la que se alcanza el 50 % de conversión en la reacción se puede utilizar como medida comparativa de la actividad catalítica de estos óxidos frente a la oxidación de CO. Estos valores se recogen en la tabla V.3.1 para las muestras estudiadas.

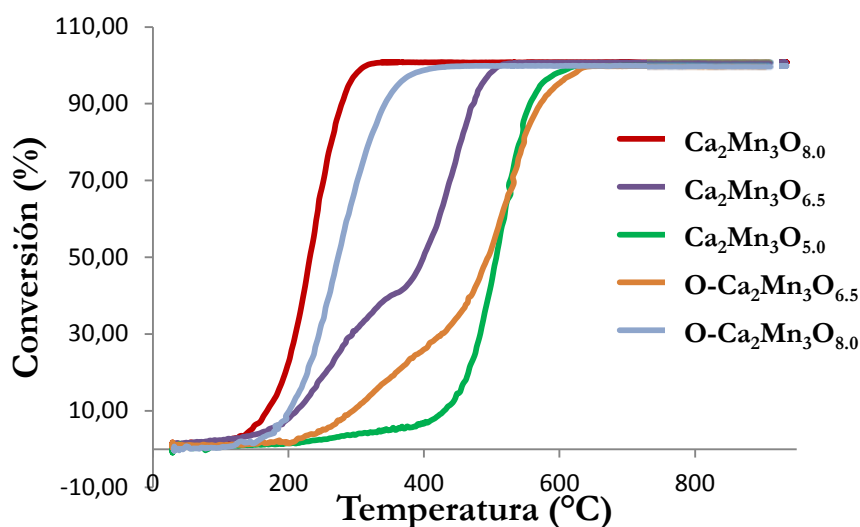


Figura V.3.2.- Curvas de Conversión-Temperatura (curvas de *light-off*) en el proceso de oxidación catalítica de CO

Como se puede observar, el óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (tanto el óxido inicial como el reoxidado), en el cual el manganeso está presente como Mn^{4+} , es el que menor temperatura de conversión presenta y, por tanto, mejor actividad catalítica. Se aprecia que el óxido totalmente reducido (con todo el Mn como Mn^{2+}) es el de mayor temperatura de conversión y, por tanto, peor catalizador. Cabe destacar que, la diferencia de T_{50} encontrada en las fases más oxidadas del sistema ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y $\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$) puede atribuirse a la diferencia encontrada en el tamaño de partícula, pues, un aumento en el tamaño de partícula suele ir acompañado de una disminución de S_{BET} y, por tanto, de un aumento en T_{50} .

Tabla V.3.1: Tamaño de partícula, superficie específica (S_{BET}) y temperaturas de light-off al 50 y 100 % de conversión de los diferentes óxidos de Ca-Mn del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$.

Muestra	r_{part} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	60-80	30.33	230	315
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	60-100	27.63	400	511
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{5.0}$	80-120	11.48	505	620
$\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	90-120	12.14	480	630
$\text{O-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	80-140	11.90	270	460

Debido a que el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es el de mayor actividad catalítica, se hizo un estudio de estabilidad a la temperatura de *light-off* (230 °C) para ver el tiempo activo de este catalizador. En este test de estabilidad (figura V.3.3), se observa conversión en continuo en la señal de CO y O_2 durante 8 horas, lo que confirma que el sólido actúa verdaderamente como catalizador. Hay solo una pequeña desactivación, del orden del 10%, durante todo el ensayo, como habitualmente ocurre con cualquier catalizador en mayor o menor medida.

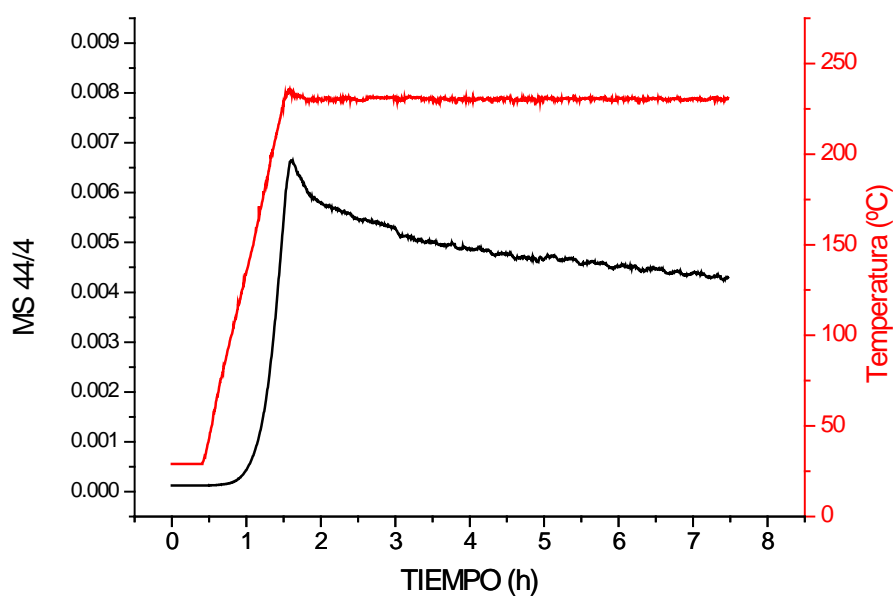


Figura V.3.3. Curvas de estabilidad del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ durante la conversión de CO.

Actividad catalítica en el proceso $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$

Como se ha comentado en el capítulo III, el proceso de reducción $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ y posterior reoxidación es un proceso reversible que conduce a la estabilización de la fase inicial, pero presenta una notable histéresis, ya que los procesos de reducción y oxidación transcurren por caminos distintos. De manera general, puede afirmarse que el proceso de reducción transcurre a través de un mecanismo bien diferenciado de reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} hasta la estabilización de la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, y, posteriormente, de Mn^{3+} a Mn^{2+} hasta estabilizar el óxido de estructura tipo NaCl: $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Sin embargo, el proceso de oxidación es claramente diferente. Si bien el resultado final es el óxido de partida, el mecanismo por el que transcurre es a través de mezclas de fases, como refleja el hecho de que no se estabilice una fase pura con todo Mn^{3+} . Al contrario, desde el principio de la oxidación se detecta la presencia conjunta de Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} .

El proceso realmente reversible (ver curva TG, figura III.2.1), como ya se ha estudiado, es el de reducción de Mn^{4+} ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$) a Mn^{3+} ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$) y posterior oxidación desde este óxido intermedio ($\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$). Se estudiará, a continuación, si este proceso reversible estructuralmente lo es también catalíticamente.

Análogamente al estudio realizado anteriormente, se determinó la medida de la superficie específica y la conversión de CO en las muestras $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, $\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. Por otra parte, y como se puede observar en las micrografías por microscopía electrónica de barrido (figura V.3.4), la forma de las microesferas se mantiene.

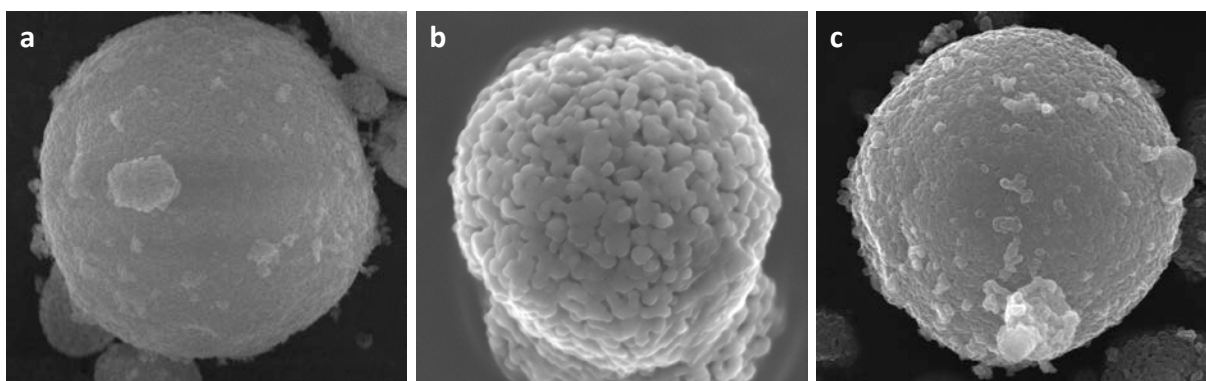


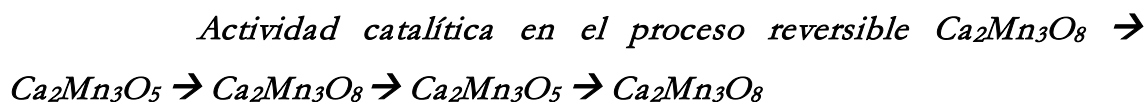
Figura V.3.4.- Imágenes SEM de las fases (a) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ inicial, (b) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ obtenida en el proceso de reducción y (c) $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ reoxidado a partir de la anterior.

En la tabla V.3.2 se recogen los datos de conversión de CO de este proceso reversible.

Tabla I.4.2: Tamaño de partícula, superficie específica (S_{BET}) y temperaturas de light-off al 50 y 100 % de conversión de estas fases de Ca y Mn.

Muestra	r_{part} (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{100} ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	60-80	30.33	230	315
$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$	60-100	27.63	400	511
$\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.0}$	100-150	25.32	230	330

Estos datos ponen de manifiesto que el proceso de reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ a $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y posterior reoxidación ($\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$), no solo es un proceso reversible estructuralmente. Efectivamente, al reoxidar el óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, con todo el Mn como Mn^{3+} , a $\text{O65-Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, que presenta todo el Mn en estado de oxidación IV, la temperatura de conversión de CO a CO_2 al 50 % se recupera, a pesar de que el tamaño de partícula de este último es mayor y la superficie específica algo menor, debido a los tratamientos térmicos para su obtención.



Por otro lado, después de los datos obtenidos de actividad catalítica y de estabilidad del catalizador $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, parece interesante estudiar de nuevo la conversión de CO en las fases completamente oxidadas ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$) y reducidas ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$) obtenidas en dos ciclos de reducción-reoxidación del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$.

Es decir, el óxido de partida se reduce y este se vuelve a reoxidar. A continuación, se repite este mismo proceso. En la figura V.3.5 se muestra la curva termogravimétrica de estos dos ciclos de reducción-reoxidación.

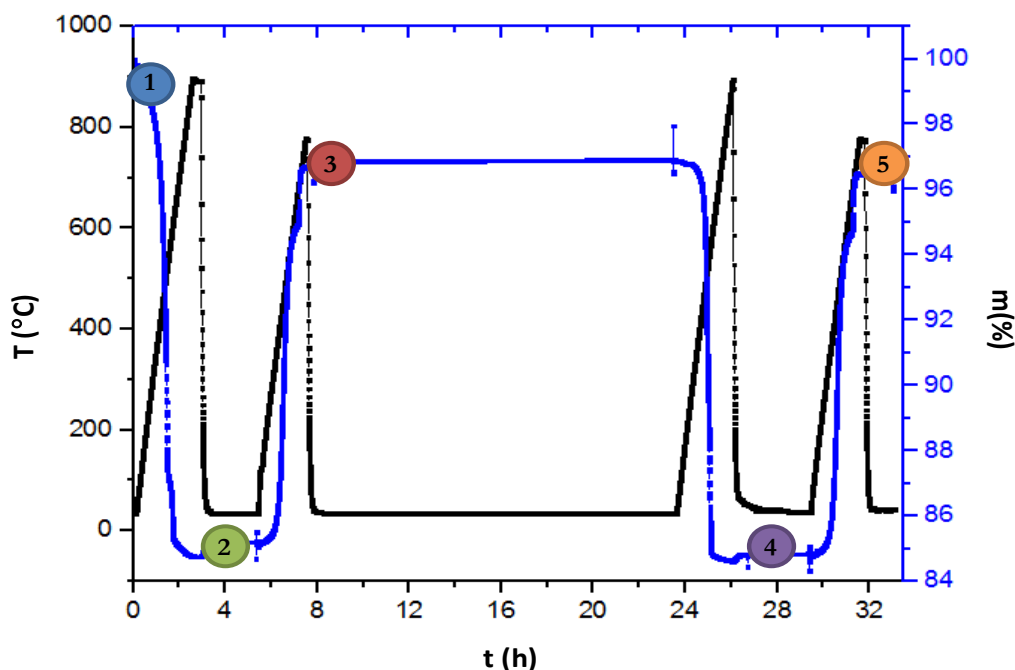


Figura V.3.5.- Curva termogravimétrica que muestra dos ciclos de reducción y reoxidación. Los estados 1, 3 y 5 se corresponden a los del óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, mientras que los estados 2 y 4 al óxido $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$.

La siguiente tabla (tabla V.3.3) recoge los valores de conversión de CO de las fases de Ca y Mn estabilizadas siguiendo el tratamiento mostrado en la figura 1.5.6. Las muestras llamadas O- se refieren a las oxidadas mientras que las R- son las reducidas. El subíndice 2 indica que se trata de las muestras del segundo ciclo de reducción-reoxidación.

Tabla V.3.3: Temperaturas de conversión de CO a CO₂ al 50 y 100 % y valores de superficie específica para las distintas fases.

Muestra	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	T ₅₀ (°C)	T ₁₀₀ (°C)
1.- Ca ₂ Mn ₃ O _{8.0}	30.33	230	315
2.- Ca ₂ Mn ₃ O _{5.0}	11.48	505	620
3.- O-Ca ₂ Mn ₃ O _{8.0}	13.00	279	343
4.- R ₂ -Ca ₂ Mn ₃ O _{5.0}	11.00	484	543
5.- O ₂ -Ca ₂ Mn ₃ O _{8.0}	11.00	271	332

Puede observarse como, la S_{BET} de las muestras obtenidas en el segundo ciclo es menor con respecto a las muestras del primer ciclo. Este hecho puede atribuirse al mayor tamaño de partícula de estos óxidos obtenidos en el segundo ciclo de reducción-reoxidación como consecuencia de los sucesivos tratamientos térmicos para la estabilización de las diferentes muestras.

Cabe esperar que esa disminución en S_{BET} pudiera ir acompañada de un aumento en la T₅₀, y por tanto, empeorar la actividad catalítica de la muestra. Sin embargo, los datos recogidos revelan que, a pesar de que la S_{BET} disminuye un 63% en el óxido Ca₂Mn₃O₈, tras dos ciclos de reducción-oxidación, la actividad catalítica prácticamente se recupera.

V.4.- Conversión de CO en otros óxidos de Ca y Mn

Con el fin de comparar la actividad del $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, se han preparado otros óxidos mixtos del sistema Ca-Mn-O, por el mismo procedimiento de síntesis, en los que el Mn presenta estados de oxidación 3 y/o 4. Los óxidos de composición CaMnO_3 [7], CaMn_4O_8 [14] y CaMn_3O_6 [15] han preparado por el método de coprecipitación, que implica el uso de temperaturas suaves de síntesis con el fin de obtener partículas de tamaño reducido.

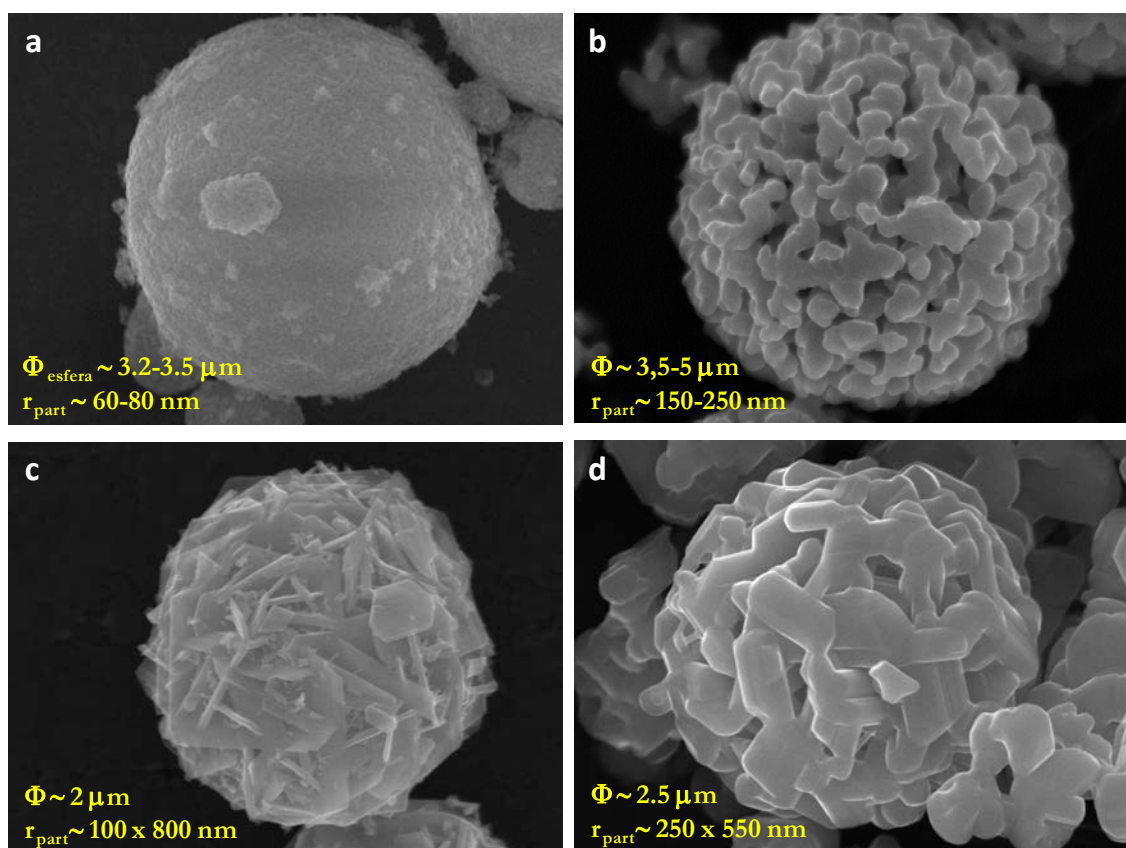


Figura V.4.1.- Imágenes SEM de los siguientes óxidos: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (a), CaMnO_3 (b), CaMn_4O_8 (c) y CaMn_3O_6 (d).

Una vez más, este procedimiento de síntesis da lugar a una morfología en microesferas (figura V.4.1). En la tabla V.4.1 se recogen los valores de superficie específica y temperaturas de conversión de CO al 50 % de los citados óxidos.

Tabla V.4.1: Estado de oxidación del manganeso en %, superficie específica y temperatura de *light-off*.

Muestra	r_{part} (nm)	Mn ⁴⁺ (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	T ₅₀ (°C)
Ca₂Mn₃O₈	60-80	100	30.33	230
CaMnO₃	150-250	100	5.6	333
CaMn₄O₈	100x800	50	11.70	265
CaMn₃O₆	250x550	33.3	1.16	417

Podemos observar que la muestra Ca₂Mn₃O₈ es la que mejor comportamiento catalítico presenta: mayor superficie específica y menor temperatura de conversión al 50 %. La perovskita CaMnO₃, un óxido tridimensional con el manganeso en estado de oxidación IV, presenta menor actividad que el Ca₂Mn₃O₈, un óxido laminar con el manganeso en el mismo estado de oxidación. Sin embargo, no es posible establecer comparaciones concluyentes debido a la diferente superficie específica de ambos sólidos. El CaMn₄O₈, con solo 50 % de Mn⁴⁺ presenta mejor temperatura T₅₀ que la perovskita CaMnO₃ y, a pesar de su baja superficie específica, una temperatura de conversión casi comparable a la del Ca₂Mn₃O₈. El óxido CaMn₃O₆ es el que más baja superficie específica presenta y mayor T₅₀.

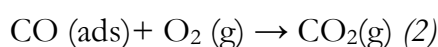
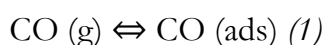
Es difícil discutir estos datos por la diferencia entre estructuras, aunque sugieren la importancia del tamaño de partícula y por tanto de la búsqueda de métodos de síntesis que conduzcan a superficies elevadas

V.5.- Mecanismo del proceso catalítico

En catálisis heterogénea, los principales mecanismos catalíticos de conversión de CO a CO₂ son, por una parte, los llamados mecanismos de Langmuir-Hinshelwood y el de Eley-Rideal [66, 67], en los que las especies se adsorben en superficie y, por otra, el mecanismo de Mars-Van Krevelen [68], en el que el oxígeno estructural interviene en el proceso catalítico de oxidación de CO.

Más detalladamente, en el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el CO y el O₂ se adsorben en la superficie del sólido y, posteriormente, se unen para formar el CO₂:
 $\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CO(ads)} + \text{O}_2\text{(ads)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ (figura V.5.1.a).

El mecanismo de Eley-Rideal supone la adsorción del CO en la superficie del sólido que, posteriormente, es oxidado por el oxígeno del aire a CO₂ (figura V.5.1.b), de acuerdo con las siguientes reacciones:



Respecto al tercer mecanismo, el de Mars-Van Krevelen, es el oxígeno de la red del sólido el que interviene directamente en la oxidación del CO a CO₂ (figura V.5.1.c).

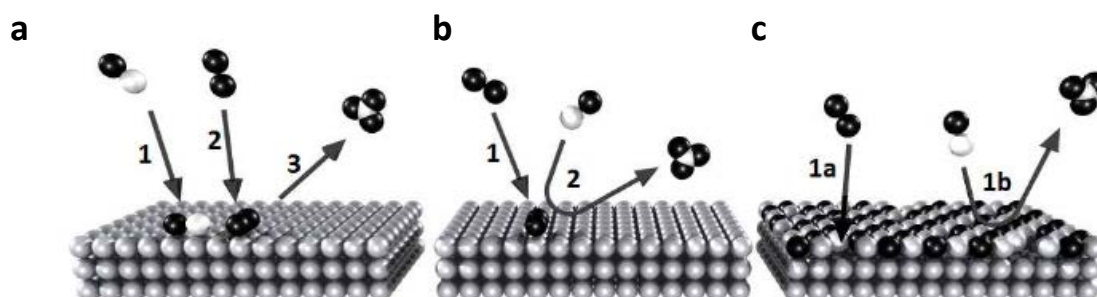


Figura V.6.1. Mecanismos de catálisis heterogénea en sólidos: Mecanismo de (a) Langmuir-Hinshelwood, (b) Eley-Rideal y (c) Mars-Van Krevelen.

En el caso concreto del catalizador Ca₂Mn₃O₈, la curva de conversión de CO a CO₂ indica que la temperatura, al 50% de conversión, es 230 °C y, por tanto, el CO se oxida a una temperatura a la que la muestra aún no ha empezado a reducirse y por

tanto a liberar oxígeno. Cabe recordar que en las curvas de los ensayos de RTP en H_2 y CO , las temperaturas a las que se reduce el Mn son 475 y 485 °C, respectivamente. Es decir, esta reacción de oxidación de CO es catalizada a temperaturas inferiores a las que el óxido es capaz de ceder O_2 .

Estos resultados sugieren, por tanto, que la oxidación de CO a CO_2 debe implicar la activación del O_2 presente en la corriente de gas reactivo sobre la superficie del óxido y, por tanto, resulta razonable descartar un mecanismo que involucre al oxígeno de la red, aceptando como posibles mecanismos de catálisis el de Langmuir-Hinshelwood y el de Eley-Rideal.

VI.- CONCLUSIONES GENERALES

VI.- CONCLUSIONES GENERALES

El conjunto de resultados obtenidos permite extraer las siguientes conclusiones:

- La utilización de técnicas de ingeniería de oxígeno, con una minuciosa búsqueda de las condiciones termodinámicas adecuadas, ha permitido determinar el mecanismo de reducción-oxidación del sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8.8}$ que transcurre a través de un proceso reversible en el que la reducción final de Mn^{4+} a Mn^{2+} conduce a una fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ y tipo estructural NaCl.
- La modificación controlada de la subred aniónica, sin alterar la relación catiónica $\text{Ca}:\text{Mn}=2:3$, ha permitido obtener, en el proceso de reducción, una nueva fase de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$, en la que todo el Mn está presente como Mn^{3+} , cuya estructura se ha determinado por medio de la utilización conjunta de la microscopía electrónica a alta resolución con aberración corregida y espectroscopía EELS con resolución atómica.
- Esta estructura deriva del tipo delafosita P1- ABO_2 (Grupo Espacial C2/m), isoestructural a $\text{Na}_{0.51}\text{CoO}_2$, en la que los cationes Mn ocupan huecos octaédricos, mientras que el Ca se encuentra en prismas trigonales entre láminas de octaedros de Mn. Dado que la relación catiónica continua invariable y el manganeso mantiene la coordinación octaédrica, la nueva fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ puede formularse como P1- $\text{Ca}_{0.61}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_2$, de forma que el Ca ocupa el 30.75% de la posición 4i y el Mn el 92.3% de la posición 2a del citado grupo espacial.
- La reducción de Mn^{4+} a Mn^{3+} en la reacción $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ tiene lugar por un mecanismo notablemente diferente al de otros óxidos del sistema Ca-Mn-O con estructuras derivadas de la perovskita. En este sistema laminar, la deficiencia aniónica no se acomoda a través de vacantes oxígeno y posterior reordenación de las mismas, sino que el proceso de reducción da lugar a capas que mantienen la coordinación octaédrica generando capas con mayor relación Mn/O. El mecanismo se produce a través del ensamblaje de bloques de las

capas $[\text{Mn}_3\text{O}_8]^{4+}$ de la estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ sin que se produzca variación en la conectividad entre poliedros metal-oxígeno.

- Este mecanismo pone de manifiesto que la reducción de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ - $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ es reversible pero no topotáctica, ya que se produce ruptura de enlaces en un proceso de movilidad de vacantes catiónicas en la estructura tipo delafosita, desde $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.75}^{4+}\text{O}_2$) hasta $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ($\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{1.2}^{2+}\text{O}_2$). Este proceso de reducción a una fase tipo NaCl mantiene, en alguna medida, el orden de las capas catiónicas del material de partida, hasta obtener una fase tipo NaCl en la que *nanoclusters* con orden catiónico Ca-Mn a corta distancia, de 2-3 nm de longitud y composición $(\text{Ca}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnO}_2$ obtenida a partir de los mapas elementales de Mn-L_{2,3} y Ca-L_{2,3} adquiridos por EELS, intercrecen al azar en una matriz desordenada $\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}$ tipo NaCl.
- Los *nanoclusters* con orden catiónico Ca-Mn a corta distancia presentan orden catiónico ...-O-Ca-O-Mn-O-... a lo largo de la dirección [111] originando una superestructura del tipo NaCl relacionada con el tipo estructural delafosita ABO_2 , en la que capas de octaedros MnO_6 alternan con capas ricas en Ca que comparten el espacio interlaminar.
- La estabilidad de los *nanoclusters* ordenados con estructura derivada de la delafosita parece ser una constante del sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$, que se desvía de la condición de solución sólida verdadera para determinados valores de x, que presentan situaciones de orden a corto alcance que hacen que el comportamiento de la solución sólida no sea ideal.
- Todos los óxidos del sistema Ca-Mn^{IV,III}-O estudiados se reducen a óxidos $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x^{\text{II}}\text{O}$, tipo NaCl, que presentan una situación de orden a corta distancia que se refleja por la presencia de reflexiones difusas en los diagramas de difracción de electrones que doblan las reflexiones (311) y equivalentes. La probabilidad de encontrar *clusters* ordenados es tanto mayor cuanto más cercana esté la relación Ca:Mn a 1:1.
- Este sistema se muestra catalíticamente activo en el proceso de oxidación de CO a CO₂. Las temperaturas *light-off* a las que se alcanza el 50 % de conversión de esta reacción (T_{50}), de las diferentes muestras estudiadas en el sistema

$\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$, con diferente composición aniónica y, por tanto, diferente estado de oxidación del Mn, ponen de manifiesto que el miembro más activo es $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, es decir, el de mayor estado de oxidación. Este valor de la temperatura de conversión es el más favorable de los descritos hasta ahora en todos los óxidos del sistema Ca-Mn-O, independientemente de su estructura y su superficie específica.

- El estudio del comportamiento catalítico en el proceso *redox* $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ - $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{6.5}$ y posterior reoxidación (O_{65} - $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$) pone de manifiesto que la temperatura de conversión al 50 % de CO a CO_2 se recupera, tratándose, por tanto, de un proceso reversible no sólo estructural, sino también catalíticamente.
- El mecanismo por el cual actúa el catalizador en la reacción de conversión de CO a CO_2 , excluye un proceso que involucre al oxígeno de la red, lo que sugiere un mecanismo superficial.
- Los datos experimentales del comportamiento magnético de las diferentes muestras estudiadas en el sistema $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_{8-\delta}$ están en buen acuerdo con la composición nominal de cada una de ellas y confirman que el proceso de reducción transcurre por un camino diferente al de oxidación para llegar al mismo óxido de partida. El óxido de composición $\text{Ca}_2\text{Mn}_3^{\text{II}}\text{O}_5$ y estructura tipo NaCl presenta orden antiferromagnético similar al MnO con menor T_N .

ANEXOS

ANEXO A

Proceso de formación de microesferas

El conjunto de los resultados obtenidos pone de manifiesto que todos los materiales sintetizados en este trabajo presentan una característica común: su morfología en forma esférica. Cabe preguntarse, por tanto, cuáles son los factores que controlan dicha morfología. Los métodos de síntesis de óxidos mixtos que utilizan carbonatos como precursores dan lugar, en ocasiones, a sólidos en forma de esfera. Los tratamientos térmicos posteriores condicionan el proceso de sinterización y el cambio de morfología. En la síntesis del carbonato mixto de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$, cuando a la disolución acuosa de los carbonatos de Mn y Ca, en relación $\text{Ca}:\text{Mn} = 2:3$, se le añade un exceso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como agente precipitante se forman espontáneamente pequeños núcleos del carbonato mixto en la disolución sobresaturada. Dichos núcleos se redisuelven, a menos que alcancen un determinado valor a partir del cual las partículas empiezan a crecer.

De acuerdo con la teoría clásica de nucleación [69], uno de los factores de los que depende el crecimiento de los núcleos es la tensión superficial en la interfase sólido-líquido. Esta primera etapa de la cristalización, llamada nucleación, presenta una baja concentración de las partículas. Éstas se unen y crecen isotrópicamente, sin especificidad en la dirección de crecimiento, dando lugar a la morfología más favorecida termodinámicamente. Por tanto, el proceso de nucleación determina la morfología del material. Debido a que la forma esférica presenta menor relación superficie/volumen, el carbonato mixto obtenido por coprecipitación se encuentra en forma de microesferas bien definidas.

Por otra parte, es bien conocido, que hay varios factores que pueden influir en la morfología de los sólidos, como el pH, surfactantes, condiciones de síntesis... e incluso la estructura cristalina del material. Con objeto de estudiar cómo afecta este último factor a la morfología del material, se han obtenido varios carbonatos mediante el método de precipitación.

Con este fin, se han precipitado cuatro carbonatos en las mismas condiciones que el carbonato mixto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$. Se parte de una disolución acuosa ácida a la que se

añade la misma cantidad de precipitante $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, para alcanzar el mismo valor de pH. Los carbonatos estudiados son los siguientes: MnCO_3 y CaCO_3 que cristalizan en el sistema romboédrico con estructura tipo calcita, y los carbonatos BaCO_3 y SrCO_3 con estructura tipo aragonito y simetría ortorrómbica (SrCO_3 : $a=0.51$ nm, $b=0.84$ nm, $c=0.602$ nm; BaCO_3 : $a=0.53$ nm, $b=0.89$ nm Å, $c=0.643$ nm).

Las micrografías electrónicas de barrido ponen de manifiesto que, bajo las mismas condiciones de precipitación, la estructura cristalina influye en la morfología del compuesto. Efectivamente, los carbonatos con estructura tipo calcita (CaCO_3 y MnCO_3) se encuentran en forma de microesferas bien definidas similares a las del carbonato mixto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_5$ estudiado, mientras que los carbonatos con estructura tipo aragonito (BaCO_3 y SrCO_3) presentan dos quasi-esferas conectadas entre sí dando lugar a una morfología llamada tipo *dumbbell* (mancuerna) [70].

La morfología de los carbonatos CaCO_3 (a), MnCO_3 (b), BaCO_3 (c-d) y SrCO_3 (e-f) se observa en las imágenes SEM de la figura A.1.

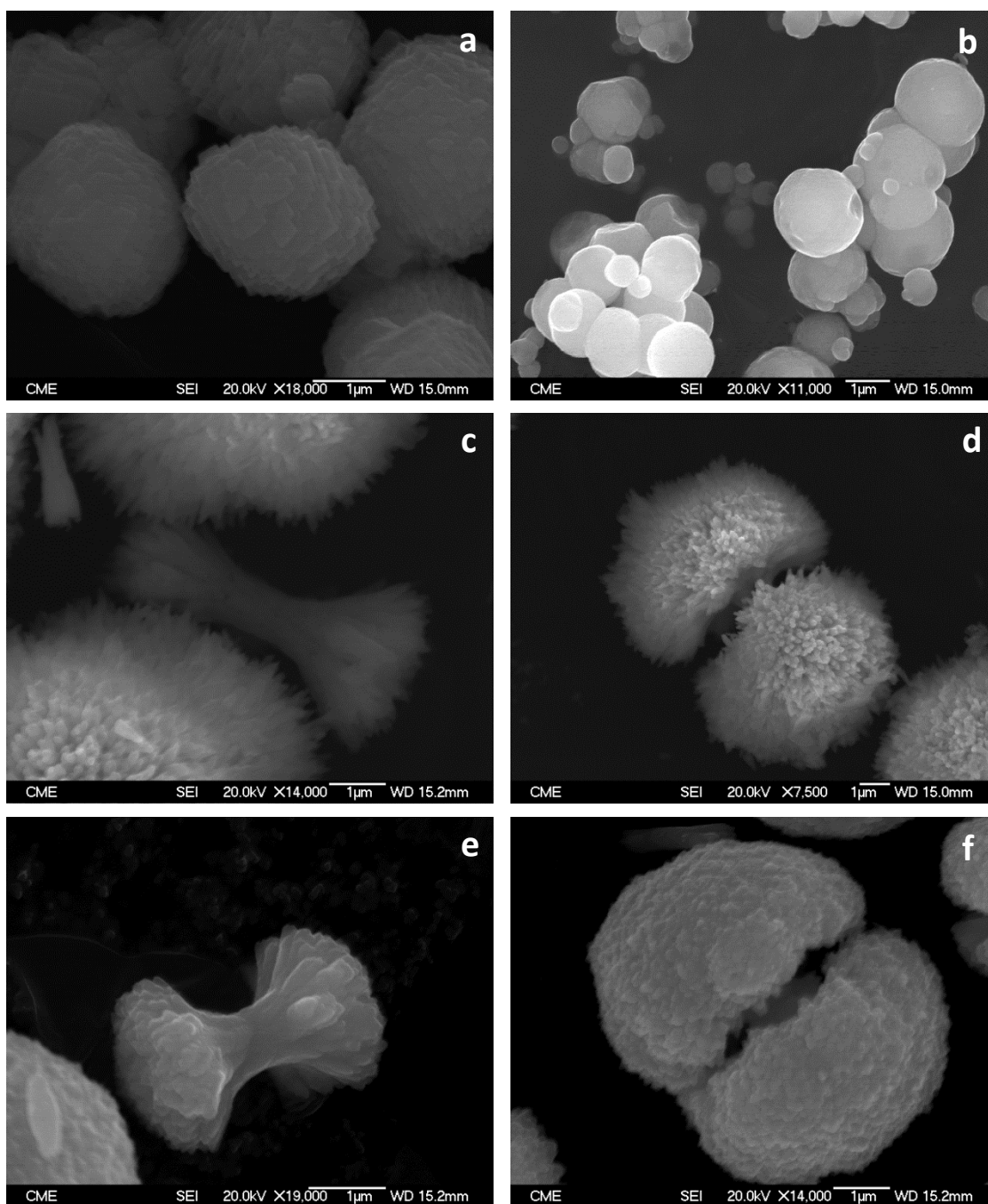


Figura A.1.- Imágenes SEM correspondientes a los carbonatos (a) CaCO_3 , (b) MnCO_3 , (c-d) BaCO_3 y (e-f) SrCO_3 .

Debido a que en la precipitación no se han usado moldes o surfactantes, la diferencia en la morfología se debe únicamente a la distinta simetría de los cristales. Aunque el crecimiento isotrópico de las partículas ocurre en todos los carbonatos independientemente de su estructura, en los carbonatos con simetría ortorrómbica, además, está presente un acoplamiento orientado de las partículas, probablemente a lo largo de su eje largo (eje b). Este hecho favorece la organización de las partículas adyacentes que se ensamblan a lo largo de esa dirección, ver figuras I.4.c y I.4.e. La competición entre el crecimiento isotrópico que favorece la formación de esferas y el crecimiento preferencial de uno de los ejes da lugar a la obtención de 2 quasi-esferas conectadas en los carbonatos ortorrómbicos BaCO_3 y SrCO_3 .

ANEXO B

Técnicas Experimentales

B.1.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

Los materiales estudiados se pueden describir con la fórmula general $\text{Ca}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$. La composición catiónica se fija durante el proceso de síntesis, mezclando convenientemente las proporciones estequiométricas adecuadas de cada catión. Sin embargo, para controlar que durante la síntesis no se producen alteraciones de estas proporciones que pudieran dar lugar a materiales con diferente composición a la de partida, se realiza un análisis químico cuantitativo con el fin de conocer con precisión la relación catiónica de cada muestra preparada. Por otra parte, para llegar a una adecuada caracterización química de los materiales preparados, es necesario conocer con la mayor exactitud posible el contenido en oxígeno del material.

Para realizar esta caracterización se han empleado las técnicas siguientes:

B.1.1.- Análisis catiónico

La técnica empleada es la Espectroscopía por Dispersión de Energías de Rayos X (EDS). En esta técnica se ilumina una zona del cristal con el haz de electrones de forma que en la muestra se generan rayos X característicos de los elementos presentes en la zona iluminada. Estos rayos X pueden ser detectados y analizados proporcionando información cuantitativa o semicuantitativa de la composición química en la región analizada.

La relación catiónica en cada cristal se ha determinado utilizando un microscopio electrónico de transmisión *JEOL JEM-2100*, dotado de un analizador por dispersión de energías de rayos X *Link ISIS 300*. El detector está constituido por un espectrómetro de rayos X que registra el número de energías de los fotones X emitidos localmente por la muestra debido a la incidencia de un haz muy fino de electrones sobre ella. Las líneas de emisión son características de los elementos que contiene la muestra y, por lo tanto, la técnica permite su análisis cualitativo. Se analizaron en todos los casos unos 50 cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de conteo de 100 segundos.

B.1.2.- Análisis aniónico

Con el fin de determinar el contenido en oxígeno y la estabilidad térmica de los materiales, se ha realizado el análisis termogravimétrico de las muestras estudiadas.

El contenido en oxígeno se determina, por reducción a temperatura constante, con una mezcla H_2/He en atmósfera estática (presiones inferiores a la atmosférica), hasta compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales). Así mismo, se han realizado reducciones y oxidaciones parciales a bajas temperaturas, con el fin de preparar muestras de contenido de oxígeno prefijado y aislar fases cuya existencia está limitada a un pequeño rango de composición.

El sistema utilizado, Figura B.1.2.1 consta de una balanza CAHN D-200, con salida digital controlada por ordenador, y un horno que se desplaza verticalmente y que permite trabajar hasta $1000^{\circ}C$. Para medir la temperatura real de la muestra, se ha situado en el interior del tubo de reacción y a la altura de la muestra un termopar tipo R. El sistema de vacío permite alcanzar una presión de 10^{-2} mbar en el interior del tubo de reacción. La entrada de gases al sistema termogravimétrico se regula mediante una válvula de aguja, y la presión de gas introducida en el mismo se mide con un medidor tipo Bourdon.



Figura B.1.2.1.- Imagen de la Balanza Cahn D- 200 utilizada.

La balanza es asimétrica. En el brazo derecho se cuelga el crisol de la tara y en el brazo izquierdo se sitúa el crisol de la muestra. Debido a la asimetría de la balanza, se puede producir un desplazamiento del cero durante el proceso de reducción. Para evitar este error en la medida, se realiza un ajuste electrónico del cero a 500 mbar de He y temperatura ambiente, y se mide posteriormente el peso inicial y final de la muestra en estas mismas condiciones.

B.2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

B.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido (“*Scanning Electron Microscopy*”, SEM) se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME) de la Universidad Complutense de Madrid.

La preparación de las muestras consiste en adherir una capa de cinta de carbono sobre el soporte que se situará en el portamuestras. Sobre ésta, se dispersa la muestra en seco con la ayuda de una pipeta Pasteur. Por último, las muestras que no son conductoras, requieren de metalizado con oro en una metalizadora *EMITECH K550X* durante 60-90 segundos, de tal manera que se eliminan los problemas de carga que se pueden generar.

La microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio de emisión de campo *JEOL JSM-6335F* con un potencial de aceleración de 15 kV y resolución teórica máxima de 1.5 nm. También se ha utilizado un microscopio *JSM-7600F* con un potencial de aceleración de 5 kV y resolución teórica máxima de 1 nm.



Figura B.2.1.1.- Microscopios electrónicos de barrido utilizados: JEOL JSM 6335F y JSM 7600F, respectivamente.

B.3.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

B.3.1.- Difracción de rayos X (XRD) de polvo

La caracterización de los compuestos policristalinos por difracción de rayos X (“X-Ray Diffraction”, XRD) se ha llevado a cabo en diferentes equipos, en el Centro de Ayuda a la Investigación (CAI) de DRX de la Universidad Complutense de Madrid. Se han usado los siguientes equipos:

- Difractómetro de polvo PANanalytical X'PERT POWDER con radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), monocromador secundario y detector de Xenón para las medidas de rutina. Las condiciones de trabajo fueron de 45 kV y 40 mA. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de recogida de impulsos de 8 s/paso.
- Difractómetro X'Pert PRO MPD de Panalytical, con radiación $K\alpha_1 + K\alpha_2$ o $K\alpha_1$. Este equipo consta de un tubo de cobre LFF (“Long Fine Focus”) trabajando a 45 kV y 40 mA. Está equipado con un monocromador primario de germanio 111 y un detector rápido X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de 2.122° , trabajando en modo barrido. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$, con tamaño de paso de 0.017 a 0.033° y 100 s por paso.



Figura I.3.1.1.- Difractómetro PANanalytical X'PERT POWDER utilizado para las medidas de rutina.

B.3.2.- Difracción de neutrones (ND)

Los experimentos de difracción de neutrones sobre muestras policristalinas se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble (Francia). Se emplearon los siguientes difractómetros de polvo:

- Difractómetro de polvo de alta resolución D2B: Proporciona alto flujo de neutrones y alta resolución, debido a que el ángulo formado por el haz difractado del monocromador con la dirección del haz de neutrones incidente es muy grande (135°). Presenta resolución comparable al D1A, pero con mayor intensidad. Cubre un rango angular de 160° en 2θ . Permite realizar medidas a una longitud de onda tan baja como 1.05 \AA . Las medidas llevadas a cabo en este trabajo se han realizado a $\lambda=1.911 \text{ \AA}$. Debido a esto, se obtiene gran información, ya que aparece un gran número de reflexiones bien definidas, como consecuencia de la longitud de onda que utiliza y el amplio rango angular que cubre. Permite obtener patrones de difracción completos en bajos tiempos de medida, entre 15-60 minutos, con unos 100 pasos de 0.025° en 2θ , gracias a que presenta 64 detectores espaciados en intervalos de 2.5° . También está diseñado para trabajar en magnetismo, y para la resolución de grandes espaciados, empleando longitudes de onda entre 2.4 y 6 \AA .
- Difractómetro de polvo de alta intensidad con resolución variable D20: se pueden realizar medidas entre 1.7 - 300 K . Presenta un elevado flujo de neutrones, por lo que se pueden llevar a cabo experimentos en tiempo real sobre pequeñas cantidades de muestra. Permite obtener diagramas de difracción con 1536 posiciones, cubriendo un rango de dispersión de 153.6° en tiempos cortos, además de medidas en función de la temperatura, presión u otros parámetros. Está equipado con dos monocromadores, lo que permite trabajar a diferentes longitudes de onda, fácilmente intercambiables. La longitud de onda empleada en este trabajo ha sido de $\lambda=1.880 \text{ \AA}$. Se pueden realizar adquisiciones cortas, para seguir la evolución de una muestra, obteniendo buena precisión en la intensidad.

El análisis de las medidas de difracción de neutrones se ha llevado a cabo mediante el método Rietveld usando el programa FULLPROF [71, 72].

B.3.3.- Difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)

El estudio por difracción de electrones y microscopia electrónica de alta resolución se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica (ICTS-CNME) de la Universidad Complutense de Madrid.

La preparación de las muestras se lleva a cabo moliendo manualmente una pequeña cantidad de las mismas en un mortero de ágata y dispersándolas en n-butanol mediante ultrasonidos. Se depositan unas gotas de la dispersión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro recubierta de una película de polivinil-formal sobre la que se ha depositado una capa de carbono.

La difracción de electrones de área seleccionada (*"Selected Area Electron Diffraction"*, SAED) y el estudio por microscopía electrónica de alta resolución (*"High Resolution Transmission Electron Microscopy"*, HRTEM) se ha llevado a cabo en distintos equipos:

- Microscopio electrónico JEOL 2000FX con voltaje de aceleración de 200 kV y resolución entre puntos de 0.31 nm y de 0.22 nm entre líneas. Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras goniométrico de doble inclinación ($\pm 45^\circ$) y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X *LINK ISIS 300*.
- Microscopio electrónico JEOL JEM 2100 con cañón de electrones termoiónico de LaB₆, voltaje de aceleración de 200 KV y resolución entre puntos de 0.25 nm. Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ($\pm 30^\circ$).

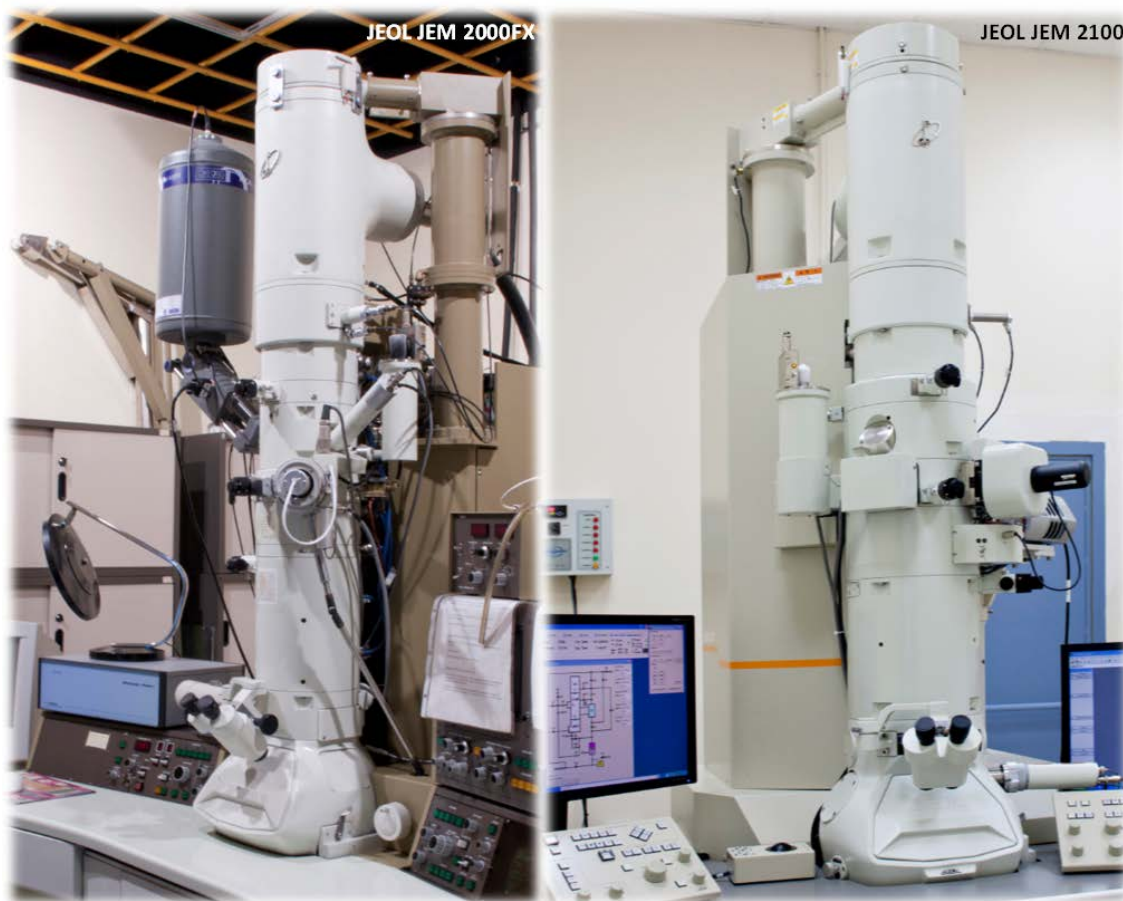


Figura I.3.3.1.- Microscopios electrónicos de transmisión JEOL JEM 2000FX y JEM 2100, respectivamente.

- La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL JEM 3000 F, con tensión de aceleración de 300 kV, resolución entre puntos de 0.17 nm en modo TEM y 0.14 nm en modo STEM. Los experimentos se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). En modo STEM (*“Scanning-Transmission Electron Microscopy”*) se utilizó un detector de campo oscuro y altos ángulos (*“High Angle Annular Dark Field”*, HAADF) para la adquisición de imágenes de contraste Z. Este microscopio está equipado con un espectrómetro ENFINA de pérdida de energía de los electrones (*“Electron Energy Loss Spectroscopy”*, EELS) con una resolución de energía de 1.3 eV.
- El estudio de los materiales con resolución atómica se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM-ARM200cF con aberración corregida en la lente condensadora y cañón de cátodo frío. Los experimentos se llevaron a cabo a voltajes de aceleración de 120 y 200 kV con una resolución espacial en modo

STEM de 0.08 nm, en un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). En modo TEM la resolución espacial es de 0.2 nm. En modo STEM, las imágenes HAADF y las imágenes anulares de alto ángulo (“*Annular Bright Field*”, ABF) se adquirieron empleando detectores angulares con semiángulos de colección de 90-240 mrad y 11-24 mrad, respectivamente. Este microscopio está equipado con un espectrómetro EELS *GIF-Quantum* con una resolución en energía de hasta 0.4 eV a 200 kV con función de Dual-EELS y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X *Oxford Instruments*.



Figura I.3.3.2.- Microscopios electrónicos de transmisión JEOL JEM 3000F y JEM ARM200cF, respectivamente.

Cuando se utiliza la microscopía electrónica en modo STEM, la muestra se ilumina con un haz convergente (sonda electrónica) que se focaliza a la altura de la muestra. Esta sonda se barre sobre el área de interés de la muestra y en cada posición de barrido se propaga a través de la muestra y, por tanto, se produce el proceso de *scattering* o difracción.

Cuanto menor es el tamaño de la sonda mayor es la resolución alcanzada. La implantación de los correctores de aberración en la lente condensadora permite obtener un haz muy fino focalizado del tamaño correspondiente a una columna atómica posibilitando así la resolución atómica. En el microscopio ARM200cF, en el que se ha realizado este estudio, la resolución espacial máxima alcanzada es de 0.078 nm. Además, en función del sistema de detección es posible obtener información con resolución atómica, tanto de la distribución de los elementos pesados como de los elementos ligeros. En la figura 1.3.3.2 se muestra una representación esquemática de la disposición de los diferentes detectores en un microscopio STEM que permite hacer uso simultáneo y/o combinado de las técnicas HAADF, ABF y EELS.

Empleando un detector circular HAADF sólo los electrones dispersados por la muestra con alto ángulo de difracción se recogen en el detector; en este sentido, sólo la dispersión incoherente de Rutherford contribuye a la formación de la imagen. La intensidad debida a la dispersión de Rutherford es proporcional a Z^{-2} , siendo Z el número atómico. El resultado es la obtención de imágenes incoherentes con resolución atómica, en microscopios con corrector de aberración en la lente condensadora, donde la intensidad de cada columna de átomos en la imagen aporta información directa sobre su composición química [73]. En el caso de la detección de elementos ligeros como el oxígeno, es necesario recurrir a detectores angulares de ángulo intermedio (ABF) que permitan optimizar su contraste en la imagen.

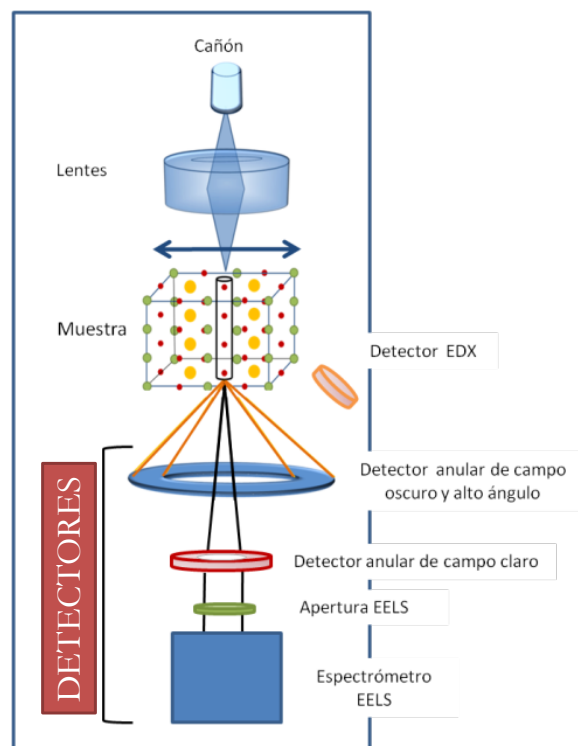


Figura I.3.3.3.- Representación esquemática de la disposición de los diferentes detectores en un microscopio STEM.

A pesar de que las imágenes HAADF y ABF proporcionan información química de la muestra, basada en la diferencia de contraste entre los diferentes elementos químicos, es imprescindible disponer de técnicas espectroscópicas que confirmen o identifiquen los distintos elementos químicos presentes en la muestra. Por este motivo, se ha combinado la señal HAADF con las señales obtenidas mediante espectroscopía EELS que permite realizar análisis químico de las muestras con resolución espacial atómica. Para ello, se recurre a la obtención simultánea de la imagen HAADF junto con el espectro EELS *pixel a pixel* dando lugar a un mapa químico bidimensional o espectro-imagen (*spectrum-imaging* en la nomenclatura anglosajona).

El procesamiento de las imágenes se ha realizado con el software *Digital Micrograph* diseñado por Gatan. A partir de éste se han obtenido las transformadas de Fourier (“*Fast Fourier Transform*”, FFT) de las imágenes experimentales. El tratamiento de los espectros EELS individuales se ha realizado con el software *Digital Micrograph* diseñado por Gatan.

I.3.4.- Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones (EELS)

Esta técnica se caracteriza por analizar la pérdida de energía de los electrones dispersados inelásticamente al iluminar un área de un cristal con el haz de electrones. Como la interacción electrónica se da en el seno de la muestra, permite obtener información sobre la estructura interna de la materia.

El haz transmitido se dirige a un espectrómetro de alta resolución que separa los electrones en función de su energía cinética y produce un espectro de pérdida de energía de los electrones. De estos espectros se puede obtener información sobre la estructura electrónica y cristalográfica de un material: composición química, estado de oxidación de los elementos, entorno cristalino, detección y cuantificación de elementos ligeros e incluso información sobre el espesor de la muestra.

El estudio de las muestras por EELS se realizó en un microscopio electrónico *JEOL JEM-ARM200* *cF* de emisión de cátodo frío con corrector de la aberración esférica en la lente condensadora (densidad de emisión de la corriente $\sim 1.4 \cdot 10^{-9}$ A y tamaño de sonda ~ 0.08 nm) acoplado a un espectrómetro *GIF-Quantum*. Los detalles experimentales de los diferentes estudios realizados por EELS se describen en los diferentes apartados de esta memoria.

B.4.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN CATALÍTICA

B.4.1.- Técnica de caracterización superficial

La técnica empleada es la adsorción volumétrica de N_2 a 77 K. La medida de los materiales se llevó a cabo en la Universidad de Cádiz. La fisisorción de N_2 a 77 K es la técnica habitualmente utilizada en la caracterización textural de materiales catalíticos. Proporciona información sobre parámetros tales como superficie específica y distribución de tamaño y volumen de poros. En concreto, los datos de superficie específica de las muestras en polvo se determinan mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller [64, 74]. Las isothermas de adsorción-desorción volumétrica de N_2 a 77 K se han obtenido en un equipo automático Micromeritics modelo ASAP-2020 (figura III.6). El control del instrumento y la adquisición de los datos se realizaron por medio de un ordenador conectado al mismo y su correspondiente *software* (ASAP-2020, versión 3.00). Este programa informático proporciona los datos de área superficial específica, S_{BET} , volumen y distribución de tamaño de mesoporos, y volumen de microporos. La cantidad de muestra empleada fue, en todos los casos, 50 mg. Previamente al registro de la isoterma, las muestras se evacúan a 200 °C, durante 2 h. Se registraron datos en el intervalo de presiones de 10 a 760 torr, tanto en el proceso de adsorción como en el de desorción. En cada una de estos procesos se midieron 40 puntos de equilibrio.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de gas adsorbido. Los poros inaccesibles no se detectan. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas, siempre y cuando sea adsorbido físicamente mediante fuerzas débiles de van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

B.4.2.- Ensayos de actividad catalítica (Oxidación de CO a CO₂)

Se han llevado a cabo experimentos de reducción térmica programada en un dispositivo experimental acoplado a un espectrómetro de masas (RTP- EM) de cuadrupolo, Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1. La atmósfera de trabajo para la RTP en atmósfera de H₂ (RTP- H₂) es 5% H₂ / 95% Ar, mientras que para el experimento de RTP-CO la atmósfera de trabajo está compuesta por 5% CO / 95% He. En ambos experimentos, la velocidad de flujo total es 60 cm³/min.

La oxidación catalítica de monóxido de carbono se realizó en un reactor tubular de cuarzo (0.007 m DI) a presión atmosférica. Una cantidad de 25 mg de catalizador, diluida en 100 mg de cuarzo molido (SiO₂), se depositó en el reactor. El flujo de alimentación de reacción consistió en una mezcla de 1 % CO : 0.6 % O₂ : 98.4 % He, con una velocidad de flujo total de 60 cm³/min, que se ajustó usando controladores de flujo másico. La velocidad espacial fue 240000 cm³/h·g_{cat} y el margen de temperatura de trabajo empleado varía desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

B.5.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

- Las medidas magnéticas se han realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC con un magnetómetro SQUID (“*Superconducting Quantum Interference Device*”) de la casa comercial *Quantum Design* modelo MPMS-5S, que mide tanto en susceptibilidad AC como DC. El magnetómetro está configurado específicamente para el estudio de pequeñas muestras sobre un rango de temperaturas de 1.5 a 400 K y de campo magnético (de 5 a -5 T). Para la caracterización magnética de los materiales preparados se han realizado distintos tipos de medidas:
 - Medida de magnetización-DC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado dos tipos de medida: ZFC (“*Zero Field Cooled*”) en la que se baja desde temperatura ambiente hasta 2 K sin campo magnético aplicado y FC (“*Field Cooled*”) en la que la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo un campo aplicado con el que posteriormente se efectúa la medida.
 - Medida de magnetización-AC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. En esta medida se combina un voltaje de campo AC con un sistema de detección instalado en el SQUID. El campo de medición permite medidas AC del momento magnético de la muestra con una resolución de $5 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ en un rango de frecuencia de 0.001-1000 Hz.
 - Medida de magnetización en función del campo magnético. El campo máximo aplicado depende del equipo en el que se realice la medida ($5 \cdot 10^4$ Oe en el SQUID o $9 \cdot 10^4$ Oe en el PPMS). La temperatura se mantiene constante durante la medida.
- Las medidas correspondientes de calor específico se realizaron en un equipo PPMS. Este es un dispositivo que permite realizar mediciones eléctricas, térmicas y magnéticas en función de la temperatura y el campo magnético bajo un preciso control. El campo magnético puede variar hasta $\pm 9 \cdot 10^4$ Oe y la temperatura entre 1.9 K y 400 K. Las medidas que se obtienen, en el caso particular del calor específico,

proviene del C_p total de la muestra a estudiar; ahora bien el C_p en un compuesto cristalino tiene básicamente 3 componentes que contribuyen a C_p : la contribución de la red, la contribución electrónica y la contribución magnética. El primer análisis de datos sencillo, para esta familia de compuestos, se basa en las siguientes conjeturas. Primero la contribución a C_p de la parte electrónica es pequeña al ser materiales aislantes. El siguiente paso del análisis de datos trata de separar la contribución de red (fonónica) de la parte magnética. Para esto, lo primero es simular la dinámica de la red cristalina (fonones) mediante un modelo clásico de osciladores armónicos acoplados (osciladores de Einstein), asumiendo la masa de un átomo y un muelle de conexión entre masas con una constante elástica. En este caso, la contribución a C_p de la red (fonones) se reproduce bastante bien con 5 osciladores centrados a diferentes frecuencias (temperaturas). Por lo tanto, si se resta esta simulación de la red al C_p experimental (medido), se obtiene la contribución magnética a C_p (salvo la parte electrónica, que se considera despreciable). Si el C_p con la contribución magnética muestra un pico bien definido en el C_p , se puede asociar a un ordenamiento magnético del compuesto (transición de fase de ordenamiento magnético). Por tanto, el máximo de ese pico se asocia a la Temperatura de Transición Magnética. (T_C o T_N). La diferencia entre ambos, se suele dilucidar por el comportamiento de C_p a diferentes campos magnéticos, o por medidas magnéticas complementarias.

ANEXO C

Estado de oxidación

El estudio del espectro EELS de alta resolución en energía, permite identificar los elementos presentes, así como el estado de oxidación del metal de transición (Mn) en los óxidos estudiados, a partir del estudio ELNES de los máximos de absorción O-K y Mn-L que varía en función del estado de oxidación del metal.

El borde de absorción del Mn consiste en dos líneas blancas (L_3 y L_2) debidas a las transiciones desde los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a los estados $3d$ no ocupados del átomo excitado (Figura y Tabla C.1).

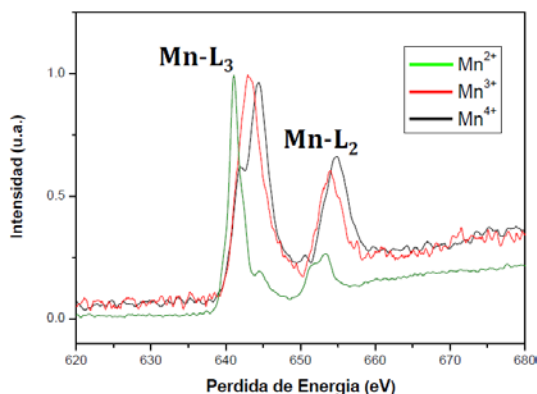


Figura C.1.- Representación de la señal Mn-L_{2,3} para las referencias $CaMnO_3$ (Mn^{4+}), $LaMnO_3$ (Mn^{3+}) y $CaMnO_2$ (Mn^{2+}).

Tabla C.1. Señal $L_{2,3}$ del Mn (eV) de los patrones $CaMnO_3$ (Mn^{4+}), $LaMnO_3$ (Mn^{3+}), $CaMnO_2$ (Mn^{2+}).

Muestra	E (eV) Mn-L ₃	E (eV) Mn-L ₂
$CaMn^{4+}O_3$	644.4	654.9
$LaMn^{3+}O_3$	643.2	654.0
$CaMn^{2+}O_2$	641.2	652.3

Al aumentar el estado de oxidación, estas líneas se desplazan hacia mayores valores de energía, como puede verse en la Figura C.1 que recoge el borde $L_{2,3}$ para tres compuestos de manganeso: $CaMnO_3$, $LaMnO_3$, y $CaMnO_2$, en los que el estado de

oxidación del Mn es IV, III y II, respectivamente. Estos óxidos se han utilizado como patrones en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] - S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science*, **264**, 413 (1994).
- [2] - G. Rijnders, *G. Nat. Mater.*, **13**, 844 (2014).
- [3] - J.-H. Lee et al., *Nat. Mater.*, **13**, 879 (2014).
- [4] - J. M. Longo, et al., *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1359-1369 (1978).
- [5] - A. Reller, J. M. Thomas, D. A. Jefferson and M. K. Uppal, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **394**, 223-241 (1984).
- [6] - V. F. Balakirev and Yu. V. Golikov, *Inorganic Materials*, **42**, Suppl. 1 (2006).
- [7] - K.R. Poppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.*, **45**, 71 (1982).
- [8] - S. Zonari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, P. Strober, *J. Alloys Compd.*, **353**, 5 (2003).
- [9] - Ruddlesden, S. N. and Popper, P., *Acta Crystallographic*, **11**, 1, 54-55 (1958).
- [10] - K.R. Poppelmeier, H.S. Horowitz and J. M. Longo, *Journal of Less-Common Metals*, **116**, 219-227 (1986).
- [11] - A. Varela, S. de Dios, M. Parras, M. Hernando, M.T. Fernández-Díaz, A.R. Landa-Cánovas and J.M. González-Calbet, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8660-8668 (2009).
- [12] - B. Bochu, J.L. Buevoz, J. Chenavas, A. Collomb, J.C. Joubert, M. Marezio, *Solid State Commun.*, **36**, 133-138 (1980).
- [13] - G. B. Ansell, M. Modrick, J. M. Longo, K. R. Poppelmeier and H. S. Horowitz, *Acta Cryst. B*, **38**, 1795-1797 (1982).
- [14] - Barrier et al., *J. Mater. Chem*, **15**, 386-393 (2005).
- [15] - Hadermann et al., *Chem. Mater.*, **18**, 5530-5536 (2006).
- [16] - I. Saratovsky, P. G. Wightman, P. A. Pastén, J. Gaillard and K.R. Poppelmeier, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11188-11198 (2006).
- [17] - M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen and P. Kurz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2233-2237 (2010).
- [18] - A. Ramírez et al., *Nano Energy*, **1**, 282-289 (2012).
- [19] - J. C. Joubert et al., *Journal of Solid State Chemistry*, **67**, 297-307 (1987).
- [20] - A. Lecerf et al., *Comptes Rendus Herdomadaires des Sseances de L'Academie des Sciences Serie C*, **279**, 21, 879-882 (1974).
- [21] - T.R. White, W.S. Glaunsinger, H.S. Horowitz, J.M. Longo, *J. Solid State Chem.*, **29**, 2, 205-214 (1979).

- [22] - H.R. Oswald, W. Feitknecht, M.J. Wampetich, *Nature*, **207**, 4992, 72 (1965).
- [23] - Yong Joon Park, Marca M. Doeff, *Solid State Ionics*, **177**, 9–10, 893-900 (2006).
- [24] - A. Lecerf *et al.*, *Comptes Rendus Herdomadaires des Sseances de L'Academie des Sciences Serie C*, **277**, 19, 969-971 (1973).
- [25] - N. Bickner *et al*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** (2013) 8801.
- [26] - C. E. Frey, P. Kurz, *Chemistry. A European Journal*, **21**(42), (2015) 14958.
- [27] - Liu X, Wang F. *Coord Chem Rev.* **256** (2012) 1115
- [28] - M. M. Najafpour *et al*, *Angewandte Chemie*, **49** (2010) 2233
- [29] - J. Zhu *et al*, *ACS Catal.* **4** (2014) 2917
- [30] - *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*; L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, Eds., Marcel Dekker Inc.: New York, (1993).
- [31] - N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadus, *J. Catal.* **231**, 232-244 (2005).
- [32] - R. Spinicci, P. Martini, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, *J. Mol. Catal. A*, **176**, 253-265 (2001).
- [33] - A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, M. Vallino, R. Spinicci, P. Brovetto, M. Salis, *Mat. Sci. Eng. B*, **79**, 140-145 (2001).
- [34] - R.A. Ojifinni, N.S. Froemming, J.L. Gong, M. Pan, T.S. Kim, J.M. White, G. Graeme Henkelman, C.B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6801-6812 (2008).
- [35] - S. Royer, D. Duprez, *Chem. Cat. Chem.* **3**, 24-65 (2011).
- [36] - S. Royer, H. Alamdari, D. Duprez, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B*, **58**, 273-288 (2005).
- [37] - G. Fortunato, H. R. Oswald, A. Reller, *J. Mater. Chem.*, **11**, 905 (2001).
- [38] - A. A. Galkin, B. G. Kostyuk, V. V. Lunin, M. Poliakoff, *Angew. Chem.* **112**, 2850 (2000).
- [39] - S. C. Kima and W. G. Shimb, *Appl. Catal., B* **98** 180 (2010).
- [40] - W. Tang *et al* *J. Mater. Chem. A*, **2**, 2544 (2014).
- [41] - F. Arena *et al*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6724 (2007).
- [42] - X. Han, T. Zhang, J. Du, F. Cheng, J. Chen, *Chem. Sci.* **4**, 368 (2013).

- [43] - A. Reller *et al*, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **394**, 223-241 (1984).
- [44] - S.M. Zhou, S.Y. Zhao, L.F. He, Y.Q. Guo y L. Shi, *Materials Chemistry and Physics*, **120**, 75-78 (2010).
- [45] - J. Spooren y R.I. Walton, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 1683-1691 (2005).
- [46] - A. Fukabori, J. Awaka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Hayakawa y J. Akimoto, *Chemistry Letters*, **37**, 9 (2008).
- [47] - K.R. Poppelmeier, H.S. Horowitz and J. M. Longo, *Journal of Less-Common Metals*, **116**, 219-227 (1986).
- [48] - Xiaopeng Han, Tianran Zhang, Jing Du, Fangyi Cheng y Jun Chen, *Chem. Sci.*, **4**, 368 (2013).
- [49] - Simon A. J. Kimber, Chris D. Ling, D. Jonathan P. Morris, Abdelkrim Chemseddine, Paul F. Henry y Dimitri N. Argyriou, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8021–8025 (2010).
- [50] - Radtke, G.; Maunders, C.; Lazar, S.; de Groot, F. M. F.; Etheridge, J.; Botton, G. A., *J. Solid State Chem.*, **178**, 3436-3440 (2005).
- [51] - C. G. Shull, W. A. Strausser y E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [52] - R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
- [53] - Rolf Erni, *Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy. An Introduction*. Imperial College Press. London (2010).
- [54] - M.C. Friedel. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.*, **77**, 211 (1873).
- [55] - R. J. Cava *et al.*, *Physical Review B*, **73**, 174104 (2006).
- [56] - K.R. Poppelmeier, M. E. Leonowicz y J. M. Longo, *J. Solid State Chem.*, **44**, 89-98 (1982).
- [57] - *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, **16**, 3, (2003)
- [58] - G. Picasso *et al.*, *Materials Research Bulletin* **70**, 621-632 (2015).
- [59] - Yi Yang, Yuanzhi Li, Mingyang Mao, Min Zeng, and Xiujian Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (3), 2350–2357 (2017).
- [60] - P. R. Ettireddy *et al.*, *Appl. Catalysis B: Environmental*, **76**, 123-134 (2007).
- [61] - V. P. Santos *et al.*, *Appl. Catalysis B: Environmental*, **99**, 353-363 (2010).
- [62] - Sihui Zhan, Dandan Zhu, Mingying Qiu, Hongbing Yu, Yi Li, *RSC Adv.*, **5**, 29353 (2015).

- [63] - J.-H. Park et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **25**, 250-257 (2015).
- [64] - S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [65] - C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, Y. Wang, H.H. Kung, *Appl. Catal. A: General* **232**, 159-168 (2002).
- [66] - C.B. Mullins, W.H. Weinberg, en: G. Ertl, H. Knoezinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3, first ed., Wiley-VCH, New York, p. 972 (1997).
- [67] - Hodnett, B. K. *Heterogeneous Catalytic Oxidation*. John Wiley & Sons Inc. (2000)
- [68] - P. Mars, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* (Suppl. Issue 1), **3**, 41-57 (1954).
- [69] - Kelton, K. F. *Solid State Physics*, **45**, 75-90 (1991)
- [70] - Wei Li, Shengtong Sun, Qisi Yu y Peiyi Wu, *Crystal Growth and Design*, **10**, 2685-2692 (2010).
- [71] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallography*. **2**, 65-71 (1969).
- [72] J. Rodríguez-Carvajal, *J. Physica B* **192**, 55-69 (1993).
- [73] J. Kirkland, R.F. Loane, J. Silcox, *Ultramicroscopy* **23**, 77-96 (1987).
- [74] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732 (1940).